3 3433 06907401 5

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

HANDWÖRTERBUCH

DER

REINEN UND ANGEWANDTEN

CHEMIE.

Digitized by Google

Holzschnitte
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

Digitized by Google

HANDWÖRTERBUCH

DER

REINEN UND ANGEWANDTEN

CHEMIE.

Begründet von

Dr. J. von Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler,

Professoren an den Universitäten München, Berlin und Göttingen.

Zweite Auflage,

neu bearbeitet

von mehren Gelehrten

und redigirt von

Dr. Hermann v. Fehling,

Professor der Chemie in Stuttgart.

Zweiter Band.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1858.

Digitized by Google

ASTOR LIBRARY
1877
NEW YORK

Die Herausgabe einer Uebersetzung in englischer, französischer und anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

Digitized by Google

Animalisation heisst in der Physiologie der noch sehr dunkele Process des thierischen Lebens, wodurch die genossenen Nahrungsmittel in Bestandtheile des thierischen Körpers umgewandelt werden (s. Verdauung). Man bezeichnet in der Technik damit auch die Operationen, welche zum Zwecke haben Pflanzenfaser mit passenden sogenannten Proteïnstoffen zu vereinigen, z. B. bei Behandlung von Baumwolle mit Caseïn-Ammoniak oder ähnlichen Körpern. *P.*

Animeharz. Von diesem als Räuchermittel in den Handel kommenden Harze werden drei Sorten angeführt: das westindische, das ostindische oder orientalische und das braune amerikanische. Das westindische Anime stammt von *Hymenaea Courbaril*, einem in Westindien und Südamerika einheimischen Baume, und wird daher auch Courbarilharz genannt. Es wird durch Einschnitte in Stamm und Zweige des vorgenannten, zur Familie der *Caesalpineae* gehörigen Baumes gewonnen. Ueber die Abstammung der übrigen Sorten ist nichts Sicheres bekannnt.

Das westindische Anime bildet blassgelbe Stücke von glasigem Bruch und bestäubter Oberfläche, erweicht schon im Munde, schmeckt wie Mastix, und riecht angenehm, besonders beim Erhitzen, daher seine Anwendung zum Räuchern. Die frisch glänzenden Bruchflächen desselben werden allmälig trübe, matt und undurchsichtig, ähnlich der arsenigen Säure.

Das specifische Gewicht des Animeharzes wurde für die westindische Sorte zu 1,028 (Brisson) und 1,032 (Paoli[1]) gefunden, das des braunen amerikanischen = 1,0781, und das des orientalischen = 1,027. Wie viele andere Harze brennt das Animeharz mit lebhafter Flamme. Das westindische Anime ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Terpentinöl, und wie es scheint auch in anderen ätherischen und fetten Oelen. Siedender Alkohol löst es vollständig zu einer Lackmus röthenden Lösung, kalter Alkohol nur zum Theil. Nach seinem Verhalten zu kaltem Alkohol enthält das westindische Anime wenigstens zwei verschiedene Substanzen: eine in kaltem Alkohol lösliche, und eine darin unlösliche. Erstere beträgt dem Gewichte nach etwa 54 Proc. Wird der in kaltem Alkohol unlösliche Theil in siedendem Alkohol gelöst, so scheidet sich daraus allmälig ein krystallisirter Körper in farblosen feinen Nadeln ab, welche, nach Laurent, aus Kohlenstoff 83,6, Wasserstoff 11,5 und Sauerstoff 4,9 bestehen, woraus er

[1]) Literatur: Paoli, Trommsdorff's Journ. Bd. IX, St. 1, S. 40, 61. — Guibourt, Revue scientif. et industr. T. XVI, p. 177. — Laurent, Annal. de chim. et de phys. T. LXVI, p. 315. — Gerhardt, Traité de chim. organ. T. III, p. 669. — Filhol, ebendas.

Digitized by Google

die Formel $C_{40}H_{32}O_2$ berechnet. Der in kaltem Alkohol lösliche Theil des Animeharzes scheint, nach Laurent, mit dem αHarz des Terpentins identisch zu sein. Ausser diesen beiden Bestandtheilen enthält das Animeharz etwa 2,4 Proc. eines bei der Destillation mit Wasser übergehenden, aber nicht näher studirten ätherischen Oeles.

Es muss übrigens bemerkt werden, dass über Natur, Bezeichnung und Abstammung des Animeharzes noch keineswegs vollkommen übereinstimmende Angaben vorliegen. So verstehen die Franzosen unter *Résine animé* den Copal, und nennen unser Anime *Copal* oder *Animé tendre*.

Nach Filhol wäre das aus Indien stammende Harz, aus gröblichen, rundlichen Stücken bestehend, von vollkommen weisser Farbe, bei 100° C. schmelzbar, in kaltem Terpentinöl vollkommen zu Firnis löslich, in wasserfreiem Alkohol dagegen in der Kälte so gut wie unlöslich. Nach Filhol besteht dieses Harz aus 85,3 Thln. Kohlenstoff, 11,5 Wasserstoff und 3,2 Sauerstoff. Das braune amerikanische Anime erweicht nicht im Munde, und ist in kaltem Alkohol vollständig löslich. Das orientalische Anime, welches, nach Guibourt, gar nicht mehr in den Handel kommt, ist ebenfalls in kaltem Alkohol vollständig löslich, und scheint aus zwei durch ihre Schmelzpunkte unterschiedenen Harzen zu bestehen. *G—B.*

Animin nennt Unverdorben[1]) eine organische Base, welche er (1829) nebst mehreren ähnlichen Körpern in dem rectificirten Thieröl, dem sogenannten Dippel'schen Oel, dem *Oleum animale Dippelii* gefunden zu haben glaubt, eine Base, die aber noch nicht im reinen Zustande dargestellt und die auch noch nicht näher untersucht ist.

Unverdorben giebt als Weg, das Animin von den sonst noch im Thieröl enthaltenen flüchtigen Basen zu trennen, folgenden an. Man versetzt das rectificirte Thieröl mit doppelt so viel Schwefelsäure als nöthig ist, die flüchtigen stark riechenden Basen zu neutralisiren, dampft die Masse im Wasserbade ein, und destillirt dann nach Zusatz von überschüssigem Kalk. Das Destillat, welches Odorin (Picolin) neben Animin enthält, wird mit 3 Thln. Wasser geschüttelt, wobei sich reines (?) Animin abscheidet, während in der Auflösung alles Odorin neben etwas Animin bleibt; wird zu dieser Lösung kochendes wässeriges Quecksilberchlorid gesetzt, so scheidet sich sogleich schon in der Hitze eine Verbindung desselben mit dem Animin in ölartigen Tropfen ab, die beim Erkalten fest werden.

Das Animin kann auch durch fractionirte Destillation des mit Salpetersäure neutralisirten Dippel's Oel erhalten werden, wobei zuerst Picolin, später dieses gemengt mit Animin übergeht, welche sich dann durch Zusatz von etwas Wasser trennen lassen, indem das Animin etwas weniger flüchtig und weniger in Wasser löslich ist als das Odorin.

Das Animin ist, nach Unverdorben, ein farbloses Oel von nicht bekannter Zusammensetzung; es löst sich in 20 Thln. kaltem, weniger leicht in heissem Wasser; es löst sich in jedem Verhältniss in Weingeist, Aether, in flüchtigen und fetten Oelen; es löst Harze, selbst Copal auf.

Das Animin reagirt schwach basisch und verbindet sich mit den Säuren; seine Salze sind in Wasser löslich; durch Sieden verlieren die

[1]) Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XI, S. 59 u. 67.

Digitized by Google

neutralen Salze einen Theil der Base; setzt man überschüssige Säure zu, so verflüchtigt sich die Base nicht.

Das benzoësaure Animin ist eine ölige, leichter in siedendem als in kaltem Wasser lösliche Verbindung. Mit Schwefelsäure bildet die Base ein nicht krystallisirbares Salz.

Das chlorwasserstoffsaure Animin giebt mit Goldchlorid eine ölige, mit Platinchlorid eine krystallisirbare in Wasser wenig lösliche Doppelverbindung; mit überschüssigem Quecksilberchlorid bildet es eine in der Hitze ölartige gelbliche Verbindung, welche beim Erkalten hart und spröde wird, aus der beim anhaltenden Sieden das Animin sich aber verflüchtigt. *Fe.*

Anion (von ἀνιον, das Hinaufgehende) nennt Faraday den bei Zersetzung eines Elektrolyten an der östlichen Fläche oder der „Anode“ sich abscheidenden Bestandtheil; darnach wäre bei Zerlegung von Wasser der Sauerstoff, bei der Zerlegung von Chlorwasserstoff das Chlor das Anion oder derjenige Bestandtheil des Elektrolyten, den man gewöhnlich als den elektronegativen bezeichnet (s. Elektrode und Elektrolyt). *Fe.*

Anisal, syn. mit Anisylwasserstoff.

Anisalkohol. Von Cannizzaro und Bertagnini[1]) entdeckt. Formel: $C_{16}H_{10}O_4 = HO . C_{16}H_9O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_9O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Der Anisalkohol entsteht auf gleiche Weise aus dem Anisylwasserstoff, wie der Benzoëalkohol aus dem Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl). — Vermischt man die Auflösung des Anisylwasserstoffs in einem gleichen Volumen Weingeist mit dem dreifachen Volumen alkoholischer Kalilösung von etwa 7° Baumé (1,052 specif. Gewicht), so tritt bald unter geringer Wärmeentwickelung eine Spaltung desselben ein in Anisalkohol und Anisylsäure, deren Kalisalz sich in solcher Menge abscheidet, dass die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Brei erstarrt. Der chemische Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{2 . C_{16}H_8O_4}_{\text{Anisylwasserstoff}} + KO . HO = \underbrace{KO . C_{16}H_7O_5}_{\text{Anisylsaures Kali}} + \underbrace{C_{16}H_{10}O_4}_{\text{Anisalkohol.}}$$

Nach zehn- bis zwölfstündiger Einwirkung wird der Weingeist im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand in Wasser vertheilt und mit Aether extrahirt. Die abgehobene ätherische Lösung enthält den Anisalkohol, der beim Verdunsten des Aethers als braunes Oel zurückbleibt, und durch Destillation bei 250° bis 260° C. als farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen krystallinisch erstarrt, erhalten wird. — Gewöhnlich ist dem so dargestellten Anisalkohol noch etwas unveränderter Anisylwasserstoff beigemengt, der leicht durch sein Verhalten beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron (s. Anisylwasserstoff) zu erkennen ist. Zur Beseitigung dieser Verunreinigung muss das Präparat nochmals mit einer kleinen

[1]) Il nuovo Cimento T. I, p. 99; im Auszuge: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 188.

Digitized by Google

Menge weingeistiger Kalilösung behandelt, und der Anisalkohol in einem Strome von Kohlensäure destillirt, und nach dem Erstarren zwischen Fliesspapier gepresst werden.

Der reine Anisalkohol krystallisirt in harten weissen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 23° C. und siedet zwischen 248° und 250° C. Im feuchten Zustande liegt der Schmelzpunkt viel niedriger. Er ist schwerer als Wasser, hat einen schwachen spirituösen und süsslichen Geruch und einen brennenden, an Anisöl erinnernden Geschmack. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert er sich nicht an der Luft, erhitzt man ihn aber bis nahe zum Siedepunkt, so absorbirt er Sauerstoff und verwandelt sich in Anisylwasserstoff:

$$\underbrace{C_{16}H_{10}O_4}_{\text{Anisalkohol}} + 2\,O = 2\,HO + \underbrace{C_{16}H_8O_4}_{\text{Anisylwasserstoff.}}$$

Dieselbe Oxydation erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Platinschwarz, sowie beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure und bei der Einwirkung anderer oxydirender Materien. In allen diesen Fällen schreitet indess die Oxydation rasch weiter fort, wodurch der Anisylwasserstoff seinerseits in Anisylsäure verwandelt wird: $C_{16}H_8O_4 + 2\,O = C_{16}H_8O_6$.

Trägt man Kalium in geschmolzenen Anisalkohol ein, so erfolgt heftige Wasserstoffentwickelung, und beim Erkalten der gelb gefärbten Flüssigkeit scheidet sich die Kaliumverbindung des Anisalkohols (wahrscheinlich $KO \,.\, C_{16}H_9O_3 = \left.\begin{matrix}C_{16}H_9O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2$) in so voluminöser Form aus, dass das Ganze butterähnlich erstarrt. — Mässig concentrirte Schwefelsäure und wasserfreie Phosphorsäure verwandeln den Alkohol in einen röthlichen harzähnlichen Körper. Beim Erwärmen mit Chlorzink verliert er Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser und geht dadurch in eine ölartige Flüssigkeit über, die beim Erkalten zu einer harten, durchsichtigen, glasähnlichen, in Wasser und Weingeist unlöslichen Masse erstarrt.

Von den Aetherarten des Anisalkohols ist noch keine näher untersucht worden; man weiss nur, dass der Alkohol Chlorwasserstoffgas unter Wärmeentwickelung absorbirt, und damit in Wasser und ein farbloses, nach Früchten riechendes und brennend schmeckendes Oel zerfällt, das durch weingeistige Ammoniaklösung zerlegt wird, unter Bildung von Salmiak und einer Flüssigkeit, die alle Eigenschaften des Anisalkohols besitzt. *St.*

Anisamid und Anisanilid syn. mit **Anisylamid und Anisylanilid.**

Anisaminsäure syn. mit **Amidoanisylsäure**, s. unter **Anisylsäure.**

Anisen, syn. mit **Toluol.**

Anishydramid das Zersetzungsproduct des Anisylwasserstoffs durch Ammoniak (s. **Anisylwasserstoff**).

Anisidid. Eine dem Amid analoge Bezeichnung, für diejeni-

Digitized by Google

gen Derivate anwendbar, welche sich zum Anisidin ähnlich verhalten, wie das Amid zum Ammoniak, d. h. in denen 1 Aeq. Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffe vertreten ist, wie in Nitranisidin oder Nitranisidid (s. unter Anisidin). *Fe.*

Anisidin, Methylphenidin von Gerhardt. Organische, flüchtige Salzbase, von Cahours[1]) entdeckt. Formel: $C_{14}H_9NO_2 = C_{14}H_7O_2H_2 . N = \left.\begin{matrix} C_{14}H_7O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Diese Basis entsteht durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium auf Nitranisol (s. d. unter Anisol) unter Abscheidung von Schwefel. Die alkoholische Flüssigkeit wird nach vollendeter Zersetzung bei gelinder Wärme bis zum Viertel ihres Volumens eingedampft, die rückständige braune Masse mit einem kleinen Ueberschuss an Salzsäure versetzt und darauf nach Zusatz von Wasser — zur Abscheidung des Schwefels — filtrirt. Die durchlaufende gelbbraune Lösung setzt bei fortgesetztem Verdampfen die chlorwasserstoffsaure Verbindung der Base in nadelförmigen Krystallen ab. Wird das durch Pressen zwischen Löschpapier gereinigte Salz mit concentrirter Kalilauge vermischt und aus einer Retorte destillirt, so geht das Anisidin mit den Wasserdämpfen als ein öliger Körper über, welcher beim Erkalten erstarrt.

Die Eigenschaften und Verbindungen des Anisidins sind nicht genauer beschrieben, da die Schwierigkeit, das Nitranisol in grösseren Quantitäten zu gewinnen, die Darstellung einer grösseren Menge dieser Substanz verhinderte.

Das chlorwasserstoffsaure Anisidin ist in Wasser und Alkohol löslich, und krystallisirt beim langsamen Verdampfen in feinen farblosen Nadeln. Wird eine concentrirte heisse (alkoholische?) Lösung des Salzes mit einer concentrirten Platinchloridlösung versetzt, so scheidet sich das Platindoppelsalz beim Erkalten in gelben Nadeln aus.

Mit Oxalsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bildet die Base ebenfalls krystallisirende Salze.

Das Anisidin unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung vom Toluidin ($C_{14}H_9N$) nur durch 2 Aeq. Sauerstoff, welche es mehr enthält. Betrachtet man das Nitranisol, woraus es entstanden ist, nach der Formel $C_{14}H_7O_2 . NO_4$ zusammengesetzt, so kann man sich von seiner Bildung durch folgende einfache Gleichung Rechenschaft geben:

$$\underbrace{C_{14}H_7O_2 . NO_4}_{\text{Nitranisol}} + 6NH_4S = \underbrace{C_{14}H_7O_2 . H_2N}_{\text{Anisidin}} + 6NH_3 + 6S + 4HO.$$

Als Substitutionsproducte jener Basis, nämlich als Anisidin, worin 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff durch eben so viele Aequivalente Untersalpetersäure vertreten sind, lassen sich das Nitranisidin und Binitranisidin betrachten. Sie entstehen auf ganz ähnliche Weise, wie das Anisidin, durch Behandlung von Binitranisol und Trinitranisol mit Schwefelammonium, und haben ebenfalls basische Eigenschaften. Ob sie direct durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anisidin dargestellt werden können, ist nicht angegeben.

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVII, p. 443.

Digitized by Google

Nitranisidin: $C_{14}H_8(NO_4)NO_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_6(NO_4)O_2\\H_2\end{matrix}\right\} N.$

Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Binitranisol und Schwefelammonium tritt eine lebhafte Reaction ein, unter Absatz einer reichlichen Menge Schwefel. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit, welche das Nitranisidin aufgelöst enthält, wird bei gelinder Wärme bis zum Drittel ihres Volumens eingedampft, mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure versetzt, gekocht und filtrirt. Beim Vermischen des Filtrats mit kaustischem Ammoniak scheidet sich die Base als röthlicher krystallinischer Niederschlag ab, den man wiederholt mit kaltem Wasser wäscht, trocknet und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt. Beim langsamen Erkalten der Lösung scheidet sich das Nitranisidin in langen granatrothen, stark glänzenden Nadeln ab. Die Bildung des Nitranisidins aus dem Binitranisol $[C_{14}H_6(NO_4)O_2 . NO_4]$ ergiebt sich aus derselben Gleichung, welche für die Bildung des Anisidins aus Nitranisol mitgetheilt worden ist.

In kaltem Wasser ist das Nitranisidin unlöslich, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, so dass die Lösung beim Erkalten zu einer dichten Krystallmasse gesteht. Kochender Weingeist nimmt es in ansehnlicher Menge auf, und setzt einen grossen Theil beim Erkalten wieder ab. Auch von Aether wird es gelöst, besonders in der Wärme. Wird die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen so schiesst es in langen orangerothen, nadelförmigen Krystallen an.

Das Nitranisidin schmilzt in gelinder Wärme und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer strahligen Masse, welche aus langen feinen Nadeln besteht. Wenn man aber allmälig stärker erhitzt, so entwickeln sich gelbe Dämpfe, die sich zu feinen gelben Nadeln condensiren. — Brom wirkt lebhaft ein und erzeugt damit eine harzige Masse, welche keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. — Rauchende Salpetersäure zersetzt es ebenfalls, besonders beim Erwärmen, unter lebhafter Gasentwickelung, und verwandelt es in eine zähe Masse, die sich nicht mehr in Säuren auflöst. — Benzoylchlorid verwandelt es in Benznitranisidid; Cinnamylchlorid in Cinnnitranisidid. Beide Verbindungen wurden von Cahours[1]) dargestellt.

Benznitranisidid (*Benzanisidide nitrique*), $C_{28}H_{12}N_2O_8$, ist ein indifferenter Körper, welcher unter gleichzeitiger Salzsäureentwickelung entsteht, wenn man trockenes Nitranisidin mit Benzoylchlorid gelinde erwärmt. Die Bildung dieser Verbindung und vielleicht auch ihre rationelle Formel lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_6(NO_4)O_2\\H_2\end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitranisidin}} + \underbrace{C_{14}H_5O_2 . Cl}_{\text{Benzoylchlorid}} = HCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_6(NO_4)O_2\\C_{14}H_5\;O_2\\H\end{matrix}\right\} N}_{\text{Benznitranisidid.}}$$

Um das Benznitranisidid rein zu erhalten, wird die erkaltete Masse nach einander mit Wasser, Salzsäure und verdünnter Kalilauge ausgezogen, noch einige Mal mit Wasser gewaschen, und in der möglichst geringen Menge kochendem Weingeist gelöst, woraus es sich beim Erkalten in hellgelben feinen Nadeln fast vollständig wieder abscheidet. In Wasser ist es ganz unlöslich; kochender Aether nimmt es in

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVII, p. 450.

Digitized by Google

geringer Menge auf, und lässt es beim Erkalten als krystallinisches Pulver wieder fallen. Es schmilzt in gelinder Wärme und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen.

Cinnnitranisidid (*Cinnanisidide nitrique*), $C_{32} H_{14} N_2 O_8 = \left.\begin{matrix} C_{14} H_6 (NO_4) O_2 \\ C_{18} H_7 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Einwirkung von Nitranisidin auf Cinnamylchlorid unter denselben Verhältnissen wie die vorhergehende Verbindung, und enthält, wenn die rationelle Formel für die vorhergehende Verbindung richtig ist, an der Stelle des Benzoyls Cinnamyl ($C_{18} H_7 O_2$). Auf gleiche Weise wie jenes gereinigt und aus kochendem Weingeist krystallisirt, bildet es kleine gelbliche Nadeln, die in Wasser unlöslich und auch in kaltem Weingeist nur wenig löslich sind. Von kochendem Weingeist wird es in ziemlicher Menge gelöst.

Aehnliche Verbindungen hat Cahours durch Behandlung von Cumylchlorid und Anisylchlorid mit Nitranisidin erhalten, aber nicht näher untersucht.

Verbindungen des Nitranisidins mit Säuren. Von den Salzen des Nitranisidins sind folgende untersucht worden.

Chlorwasserstoffsaures Nitranisidin: $C_{14} H_8 (NO_4) NO_2 . HCl$. Es scheidet sich aus der Auflösung der Base in kochender Salzsäure beim langsamen Erkalten in bräunlich gefärbten Nadeln ab, die durch Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren fast farblos erhalten werden. Es ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem sehr leicht löslich. Wird die heiss gesättigte Lösung mit Platinchlorid vermischt, so scheidet sich beim Erkalten die Platinverbindung: $C_{14} H_8 (NO_4) NO_2 . HCl + PtCl_2$, in hellbraunen Nadeln ab.

Bromwasserstoffsaures Nitranisidin, $C_{14} H_8 (NO_4) NO_2 . HBr$, wird wie das vorige Salz in fast farblosen Nadeln gewonnen.

Schwefelsaures Nitranisidin, $C_{14} H_8 (NO_4) NO_2, HO . SO_3$, wird erhalten durch Auflösen der Base in gelinde erwärmter, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen zur dicken Syrupsconsistenz. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse wird zwischen Fliesspapier gepresst und durch Umkrystallisiren im luftleeren Raume über Schwefelsäure gereinigt. Es krystallisirt in zarten seidenglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln, die sich in Wasser, das etwas Schwefelsäure enthält, leicht lösen.

Salpetersaures Nitranisidin, $C_{14} H_8 (NO_4) NO_2, HO . NO_5$, erhält man durch Auflösen der Base in erwärmter Salpetersäure von 1,36 specif. Gewicht, die zuvor mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz fast vollständig in bräunlichen Nadeln ab, die man zwischen Fliesspapier presst und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, dem man einige Tropfen Salpetersäure zusetzt, reinigt.

Binitranisidin: $C_{14} H_7 N_3 O_{10} = \left.\begin{matrix} C_{14} H_5 (NO_4)_2 O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Es entsteht auf gleiche Weise aus dem Trinitranisol ($C_{14} H_5 (NO_4)_2 O_2 . NO_4$), wie das Anisidin und Nitranisidin aus Nitranisol und Binitranisol.

Digerirt man bei gelinder Wärme Trinitranisol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium, so nimmt die Flüssigkeit eine

Digitized by Google

blutrothe Farbe an, welche bald in tief dunkelbraun übergeht, und nach einiger Zeit gesteht dieselbe zu einer dichten Masse. Sobald die Einwirkung nachlässt, erhitzt man die Mischung zum Sieden, dampft ungefähr bis zum Drittel ihres Volumens ab, und versetzt den Rückstand mit einem Ueberschuss von Salzsäure, welche mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Nachdem alsdann die schwach saure Flüssigkeit abermals bis zum Kochen erhitzt und kochend filtrirt ist, erhält man eine klare, braun gefärbte Flüssigkeit, welche, mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, sich trübt und die Basis in dunkelrothen Flocken absetzt. Der Niederschlag, wiederholt mit destillirtem Wasser gewaschen und darauf im Vacuum oder im Wasserbade getrocknet, besitzt folgende Eigenschaften: Er bildet ein bald lebhaft rothes, bald mehr violettrothes Pulver, je nachdem man zur Fällung eine mehr oder weniger concentrirte Lösung genommen hat, ohne Spur von krystallinischer Beschaffenheit. Wasser löst von dieser Basis bei gewöhnlicher Temperatur nur Spuren, selbst kochendes Wasser nimmt wenig davon auf und färbt sich damit orangegelb. Sie ist gleichfalls in kaltem Alkohol nur wenig löslich, aber ziemlich leicht löslich in kochendem, und setzt sich daraus beim langsamen Erkalten in schwärzlich violetten Nadeln ab, ähnlich den Krystallen des Zinnobers. Aether löst selbst beim Kochen nur wenig davon auf, beim Verdunsten krystallisirt sie in sehr dunkel violetten Nadeln. — Sie schmilzt schon bei mässig erhöhter Temperatur, und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse von schwärzlich violetter Farbe.

Das Binitranisidin besitzt im Vergleich zum Nitranisidin und Anisidin nur schwach basische Eigenschaften. Es verbindet sich zwar mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, wenn man die Säuren im Ueberschuss zusetzt, zu krystallisirbaren im Wasser löslichen Salzen, aber diese Salze werden schon durch Wasser zerlegt. Rauchende Salpetersäure wirkt beim Kochen lebhaft auf Binitranisidin ein, und erzeugt damit eine bräunlich gelbe, harzige Substanz, welche sich in Kali mit sehr intensiv brauner Farbe löst.

(*H. K.*) *St.*

Anisin, von Bertagnini entdeckte organische Base, durch Umwandlung von Anishydramid entstanden; s. bei Anishydramid unter Anisylwasserstoff.

Anisinsäure, syn. mit Anisylsäure.

Anisinsalpetersäure s. Nitranisylsäure unter Anisylsäure.

Anisöl, das ätherische Oel der Samen von *Pimpinella anisum*, aus denen es durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Nach van Hees geben 20 Pfund Anissamen $5^1/_2$ Unzen Oel. Es ist ein neutrales gelbliches, etwas dickflüssiges Liquidum von eigenthümlich aromatischem Geruch und Geschmack; sein specif. Gewicht schwankt zwischen 0,977 bis 0,991, Chardin fand sogar ein Oel, welches schwerer als Wasser war. Es mischt sich mit kaltem Weingeist von 0,806 in jedem Verhältniss und löst sich bei 25° C. in 2,4 Thln. Weingeist von 0,84 specif. Gewicht.

Es besteht aus zwei Oelen, einem Elaeopten und einem Stear-

Digitized by Google

opten, welche nach den Analysen von Blanchet und Sell[1]) gleiche Zusammensetzung haben, entsprechend der Formel $C_{20}H_{12}O_2$. — Ueber die Eigenschaften des reinen Elaeoptens ist nichts Näheres bekannt. Das Stearopten beträgt, nach Cahours, ungefähr $^4/_5$ vom Gewicht des käuflichen Oels, seine Menge wechselt nach verschiedenen Umständen; es scheidet sich bei + 10° C. und darunter in weissen Krystallblättchen ab. Es giebt indess Anisöl, welches unter allen Verhältnissen flüssig bleibt, und demnach nur sehr wenig Stearopten enthalten kann. Das Anisöl absorbirt Sauerstoff aus der Luft, wird dann dickflüssiger, und verliert dadurch wie auch durch wiederholtes Umschmelzen die Eigenschaft, beim Abkühlen zu erstarren oder Stearopten abzusetzen. Es absorbirt ebenfalls Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas, erhitzt und verdickt sich auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, und wird von Salpetersäure unter theilweiser Verharzung in Anisylwasserstoff und Anisylsäure verwandelt.

Wird Anisöl oder auch Fenchelöl (welches dasselbe Stearopten wie das Anisöl enthält) unter Umschütteln in eine kalt gesättigte wässerige Auflösung von Jodkalium getropft, welche so viel Jod aufgelöst enthält, als sie aufzunehmen vermag, so entsteht nach Will[2]) ein dickes gallertartiges Magma, das auf Zusatz von dem 6- bis 8fachen Volumen Weingeist eine pulverförmige Substanz absetzt, die etwa die Hälfte des angewandten Oels beträgt. Nach dem Trocknen stellt dieselbe ein lockeres blendendweisses amorphes Pulver dar, das weit über 100° C. schmilzt und beim Erkalten amorph erstarrt. In höherer Temperatur verflüchtigt es sich unter Verbreitung des Geruchs nach Anisöl. Von Wasser, Weingeist, Kalilauge, Ammoniak, verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure wird es selbst bei Siedhitze nicht gelöst, in Aether ist es dagegen ziemlich leicht löslich, und kann durch Zusatz von Weingeist fast vollständig wieder gefällt werden. Concentrirte Salpetersäure wirkt selbst beim Kochen nur wenig darauf ein, concentrirte Schwefelsäure färbt es dunkel braunroth und löst es in der Wärme mit zwiebelrother Farbe. — Will berechnete für diesen Körper die Formel $C_{30}H_{18}O_4$ und nimmt somit an, dass er durch Oxydation aus $1^1/_2$ Aeq. des Oels (ob aus dem Elaeopten oder Stearopten, wurde nicht ermittelt) entstanden sei. Da wir indess wissen, dass das Anisstearopten sehr leicht in polymere Körper übergeht, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass das jodhaltige Jodkalium in ähnlicher Weise auf Anisöl und Fenchelöl einwirkt, wie das Cyankalium auf Bittermandelöl, und dass die Zusammensetzung des weissen Körpers durch die Formel $C_{40}H_{24}O_4 + 2HO$ oder $C_{40}H_{26}O_6$ ausgedrückt werden muss. — Lässt man trockenes Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur darauf einwirken, so färbt sich der Körper unter Entwickelung von Salzsäure violett und erwärmt sich ohne zu schmelzen. Hat man vorher auf 100° C. erhitzt, so erfolgt die violette Färbung nicht. Die Analyse des chlorhaltigen Products stimmt sehr gut mit der Formel $C_{40}H_{20}Cl_4O_4 + 2HO$ oder $C_{40}H_{22}Cl_4O_6$ überein.

Anisstearopten, Aniscamphor, Fenchelstearopten, Fenchelcamphor. Formel: $C_{20}H_{12}O_2$. — Es ist ein Bestandtheil des Anisöls, Sternanisöls, Fenchelöls und Esdragonöls, aus denen man es

[1]) Annal. d. Pharm. Bd. VI, S. 287. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 230.

Digitized by Google

durch Abkühlung auf 0°, Pressen der Krystalle zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus erwärmtem 90procentigen Weingeist gewinnt. Am besten verwendet man zu seiner Darstellung das käufliche Anisöl, das bis $^9/_{10}$ und darüber Stearopten enthalten kann. Je höher das specif. Gewicht desselben, um so reichlicher pflegt die Ausbeute zu sein. — Es krystallisirt in weissen spröden perlmutterglänzenden Blättchen von 1,014 specif. Gewicht, die bei 18° C. schmelzen und bei 222° C. sieden. Der Geruch des Stearoptens ist schwächer aber angenehmer wie der des Anisöls. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, wasserfreier Phosphorsäure und den wasserfreien Chloriden von Zinn und Antimon entstehen, nach Cahours [1]) und Gerhardt [2]), von letzterem als Anethole bezeichnete, polymere Modificationen, die theils amorph, theils krystallinisch sind, und wohin auch die durch Einwirkung von jodhaltiger Jodkaliumlösung auf Anisöl und Fenchelöl entstehende amorphe Substanz (s. o.) zu gehören scheint.

Eine krystallinische Modification, die Cahours Anisoïn genannt hat, erhält man durch tropfenweises Vermischen des Stearoptens mit $1^1/_2$ Thle. concentrirter Schwefelsäure, Auskochen der entstandenen rothen Harzmasse mit Wasser und vorsichtige Destillation, wobei ein schweres aromatisches Oel und Anisoïnkrystalle übergehen, die man durch Pressen zwischen Papier und Krystallisation aus ätherischer Lösung reinigt. Es bildet kleine weisse geruchlose Nadeln, die etwas über 100° C. schmelzen und bei stärkerer Hitze mit leuchtender Flamme verbrennen. Sie sind schwerer als Wasser und darin unlöslich, kaum löslich in heissem Weingeist, löslich in Aether und flüchtigen Oelen. Sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön rother Farbe, und scheiden sich auf Zusatz von Wasser wieder ab.

Vermischt man das Anisstearopten mit dem 3- bis 4fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, so wird es vollkommen gelöst, und auf Zusatz von Wasser, nach dem Entfernen des ausgeschiedenen Oels und Sättigen der wässerigen Flüssigkeit mit Baryt, erhält man ein Barytsalz, das beim Abdampfen als gummiähnliche Masse zurückbleibt und der Formel $BaO . C_{20} H_{12} O_2 . 2 SO_3$ entsprechend zusammengesetzt ist. Gerhardt nennt die darin vorhandene Säure Sulfanetholsäure. Die löslichen Salze derselben werden durch Eisenoxydlösungen dunkelviolett, fast dintenähnlich gefärbt.

Das Anisstearopten absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur Chlorwasserstoff in reichlicher Menge und bildet damit eine flüssige Verbindung von der Zusammensetzung $C_{20} H_{12} O_2 . H Cl$.

Lässt man auf das Stearopten wasserfreies Brom einwirken, so wird es unter beträchtlicher Temperaturerhöhung und Bildung von Bromwasserstoff flüssig und verwandelt sich zuletzt in eine feste Masse, welche durch Waschen mit Aether und Krystallisation aus siedendem Aether grosse glänzende farblose Krystalle liefert, die sich bei 100° C. zersetzen. Nach der Analyse von Cahours besteht diese Verbindung aus $C_{20} H_9 Br_3 O_2$; sie erhielt den Namen Bromanisal. — Durch Einwirkung von Chlor auf Anisstearopten erhält man ein entsprechend zusammengesetztes syrupförmiges Substitutionsproduct: $C_{20} H_9 Cl_3 O_2$, in

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. II, p. 274; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 63. — [2]) Compt. rend. T. XX, p. 1441; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 269.

Digitized by Google

welchem jedoch eine noch grössere Menge Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt werden kann.

Oxydirende Säuren zersetzen das Anisstearopten unter Bildung von Anisylwasserstoff und Anisylsäure. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe harzähnliche Masse, eine Nitroverbindung des Anisstearoptens: $C_{20}H_{10}(NO_4)_2O_2$, die von Cahours Nitranisid genannt worden ist, von der aber nichts weiter bekannt, als dass sie in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, bei ungefähr 100° C. schmilzt, sich bei der Destillation vollständig zersetzt und beim Kochen mit concentrirten Alkalilösungen viel Ammoniak und einen schwarzen huminähnlichen Körper liefert, für welchen Cahours den Namen Melanisinsäure vorschlägt. Durch Erhitzen des Stearoptens mit mässig verdünnter Salpetersäure kann sich der harzähnliche Körper ebenfalls bilden, das Hauptproduct der Zersetzung ist aber Anisylwasserstoff, der durch weitere Oxydation in Anisylsäure oder Nitranisylsäure übergeht. Unter Umständen scheint bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auch noch eine andere Säure mit 20 Aeq. Kohlenstoff (s. Anisoïnsäure) aufzutreten. *St.*

Anisoïn, s. Anisstearopten unter Anisöl.

Anisoïnsäure. Oxydationsproduct des Sternanisöls; von Limpricht und Ritter[1]) entdeckt. Formel: $C_{20}H_{18}O_{12} = HO . C_{20}H_{17}O_{11}$.

Diese Säure wurde in Verbindung mit Natron erhalten, indem Sternanisöl mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht nur so lange erhitzt ward, bis es als schwere ölförmige Schicht zu Boden sank, welche mit einer erwärmten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron geschüttelt ward. Das beim Erkalten sich abscheidende anisoïnsaure Salz wurde durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt, mit einer zur Sättigung des Natrons genau hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt, zur Trockne verdunstet, und aus dem Rückstand die Säure mit absolutem Weingeist ausgezogen. Sie ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich und lässt sich daher nur schwer in guten Krystallen erhalten. Aus wässeriger Lösung krystallisirt sie in kleinen Blättchen oder Tafeln, die stark sauer reagiren, bei etwa 120° C. schmelzen und nicht ohne Zersetzung sublimirt werden können. — Die freie Säure wurde nicht analysirt, da sie in zu kleiner Menge erhalten wurde; die obige Formel wurde aus der Analyse des Barytsalzes abgeleitet. Unter der Voraussetzung, dass sie aus dem im Sternanisöl vorkommenden Anisstearopten entstanden sei, erklärt sich ihre Bildung durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_{20}H_{12}O_2}_{\text{Anisstearopten}} + 6HO + 4O = \underbrace{C_{20}H_{18}O_{12}}_{\text{Anisoïnsäure}},$$

und es würde anzunehmen sein, dass Anisylwasserstoff und Anisylsäure nicht direct durch Oxydation des Stearoptens, sondern durch Zersetzung der Anisoïnsäure gebildet werden.

Die Salze der Anisoïnsäure scheinen grösstentheils leicht löslich zu sein; das Silbersalz zersetzt und schwärzt sich leicht, so lange es

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 364.

Digitized by Google

feucht ist. Die nachfolgenden Formeln beziehen sich auf die bei 100° C. getrockneten Salze.

Anisoïnsaurer Baryt, $BaO . C_{20}H_{17}O_{11}$, durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Baryt und Verdunsten des Filtrats erhalten, schiesst in undeutlichen zu Warzen vereinigten Krystallen an.

Anisoïnsaures Natron, $NaO . C_{20}H_{17}O_{11}$, dessen Darstellung bereits angegeben wurde, bildet ähnliche Krystallwarzen wie das Barytsalz.

Anisoïnsaures Silberoxyd, $AgO . C_{20}H_{17}O_{11}$, erhält man sowohl durch Zerlegung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Silberoxyd, als auch durch Digestion der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd. Es schiesst ebenfalls in leicht löslichen Warzen an. *St.*

Anisol, Dracol, Phenylsaures Methyloxyd. Product der trockenen Destillation der Anisylsäure wie des salicylsauren Methyloxyds mit Aetzbaryt; entsteht ferner aus dem Phenol durch Substitution eines Wasserstoffäquivalentes durch Methyl. Von Cahours [1]) entdeckt.

Formel: $C_{14}H_8O_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_4(C_2H_3)O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$.

Erhitzt man ein Gemenge von trockener Anisylsäure mit Aetzbaryt oder Aetzkalk in einer Retorte, so wird dieselbe in 2 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Anisol zerlegt, welches sich in der gut abgekühlten Vorlage in der Form eines flüchtigen Oeles ansammelt:

$$\underbrace{C_2(C_{12}H_4[C_2H_3]O_2)\left.\begin{matrix} O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Anisylsäure}} + 2\,BaO = 2 . BaO . CO_2 + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_4(C_2H_3)O_2 \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Anisol.}}$$

Die nämliche Zersetzung erleidet das mit der Anisylsäure isomere salicylsaure Methyloxyd:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2(C_{12}H_5O_2)O_2 \\ C_2\ H_3 \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Salicylsaures Methyloxyd}} + 2\,BaO = 2 . BaO . CO_2 + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_4(C_2H_3)O_2 \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Anisol.}}$$

Lässt man diesen Aether tropfenweise auf fein gepulverten Aetzbaryt fallen, so tritt eine sehr merkliche Temperaturerhöhung ein, indem sich eine Verbindung desselben mit Baryt (gaultheriasaurer Baryt) bildet. Bei der trockenen Destillation dieser Mischung mit einem grossen Ueberschuss von Baryt geht alsdann das Anisol in die Vorlage über.

Der dritte Weg zur Bereitung des Anisols ist der, dass man Phenolkalium mit methylätherschwefelsauren Salzen der Destillation unterwirft, oder mit Jodmethyl in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 100°

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. II, p. 274; T. X, p. 358; T. XXV, p. 21; T. XXVII, p. 439. Compt. rend. T. XXXII, p. 60. — Auch in den Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 69; Bd. LXIX, S. 236; Bd. LXXVIII, S. 225.

Digitized by Google

bis 120° C. erhitzt. Im letzten Falle erhält man Anisol neben Jodkalium nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_2\\K\end{matrix}\right\}}_{\text{Phenolkalium}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\I\end{matrix}\right\}}_{\text{Jodmethyl}} = KI + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\} \text{ oder } \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_4(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Anisol.}}$$

Das auf die eine oder andere Weise bereitete Product wird zur weiteren Reinigung wiederholt mit Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Das Anisol ist eine farblose sehr bewegliche Flüssigkeit von ziemlich angenehm aromatischem Geruch, besitzt ein specif. Gewicht von 0,991 bei 15° C., siedet bei 152° C. und lässt sich unverändert destilliren. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether. Salzbilder, Schwefelsäure und Salpetersäure wirken energisch darauf ein; über wasserfreie Phosphorsäure kann es unverändert destillirt werden.

Unter allen bekannten Verbindungen, mit denen man das Anisol vergleichen kann, besitzt es ohne Frage die grösste Aehnlichkeit mit dem Benzol, nicht bloss dadurch, dass beide unter denselben Verhältnissen entstehen, sondern auch durch die auffallende Analogie, die sich in ihren Verwandlungen kund giebt. Der Benzidunterschwefelsäure entspricht die Sulfanisolsäure, dem Nitrobenzol das Nitranisol, dem Binitrobenzol das Binitranisol, dem aus dem Nitrobenzol direct erhaltenen Anilin das auf dieselbe Weise aus dem Nitranisol abgeleitete Anisidin, dem Nitranilin das Nitranisidin (die rationelle Zusammensetzung s. S. 17).

Das Anisol hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Kresol (Taurylsäure) und der Benzoëalkohol, von denen es jedoch in allen Reactionen wesentlich abweicht. Die Verschiedenartigkeit dieser Körper ergiebt sich hinlänglich aus den nebenstehenden Formeln:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_4(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Anisol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Kresol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Benzoëalkohol.}}$$

Nur um die Uebersichtlichkeit zu erleichtern, werden wir in dem Folgenden die einfachere Formel $(C_{14}H_7O_2).H$ für das Anisol einführen.

Verwandlungen des Anisols. 1) Durch Schwefelsäure. Anisol löst sich in dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, und scheidet sich auf Zusatz von Wasser nicht wieder ab. Die saure Flüssigkeit enthält eine der Benzidunterschwefelsäure und Naphtalinunterschwefelsäure correspondirende Säure, die sich bei der Neutralisation und Fällung der überschüssigen freien Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt, mit Baryt zu einem löslichen Salz vereinigt, welches aus der abfiltrirten neutralen Flüssigkeit beim Abdampfen krystallisirt. Es besteht, nach Cahours, aus $BaO.C_{14}H_8O_2, 2SO_3$. Seiner rationellen Zusammensetzung entspricht die wahrscheinliche Formel: $BaO.C_{14}H_7O_2, S_2O_5 + HO$, und die freie Säure hat die Formel: $HO.C_{14}H_7O_2.S_2O_5$. Die Entstehung dieser von Cahours Sulfanisolsäure genannten Verbindung lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{C_{14}H_7O_2.H}_{\text{Anisol}} + 2SO_3 = \underbrace{HO.C_{14}H_7O_2.S_2O_5}_{\text{Sulfanisolsäure.}}$$

Digitized by Google

Lässt man auf gut abgekühltes Anisol wasserfreie Schwefelsäure einwirken, so verdickt es sich in dem Maasse, als es die schwefelsauren Dämpfe absorbirt. Vermischt man darauf mit Wasser, so erhält man eine Lösung von Sulfanisolsäure, auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt sich unzersetztes Anisol an, und gleichzeitig scheidet sich ein aus zarten weissen Nadeln bestehender Niederschlag ab. Dieser krystallinische Körper hat die Zusammensetzung $C_{14}H_7O_2 . SO_2$ und ist von Cahours Sulfanisolid genannt worden. Das Sulfanisolid ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und in Aether, und schiesst beim Verdunsten dieser Lösungen in zarten silberglänzenden Prismen wieder an. Es schmilzt in gelinder Wärme und lässt sich unverändert sublimiren. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf und erzeugt damit Sulfanisolsäure. — Rauchende Schwefelsäure zersetzt das Anisol unter gleichzeitiger Bildung von Sulfanisolsäure und Sulfanisolid.

2) Durch Salpetersäure. Salpetersäure wirkt energisch auf Anisol ein, und verwandelt es, je nach der Concentration, in Nitranisol, Binitranisol oder Trinitranisol. Diese Verbindungen wurden von Cahours entdeckt und analysirt.

a) Nitranisol: $C_{14}H_7O_2 . NO_4$. Wird Anisol mit rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen versetzt, und dabei das die Flüssigkeit enthaltende Gefäss sorgfältig durch Eiswasser abgekühlt, so verwandelt es sich in eine blauschwarze Flüssigkeit von der Consistenz eines fetten Oeles. Diese wird durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Kalilauge, zuletzt mit reinem Wasser von aller Säure befreit, alsdann über Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Was zuerst übergeht, ist unverändertes Anisol; wenn darauf der Siedepunkt bis 260° C. gestiegen ist, wird die Vorlage gewechselt, und das bei dieser Temperatur erhaltene Destillat, fast reines Nitranisol, noch einmal rectificirt.

Es bildet eine klare, bernsteingelbe, in Wasser untersinkende und darin unlösliche Flüssigkeit von aromatischem, an Bittermandelöl erinnernden Geruch, siedet zwischen 162° und 164° C. Wässerige Kalilauge, selbst kochende, ist ohne Einwirkung darauf. Von einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium wird es unter Abscheidung von Schwefel rasch zersetzt und in eine Base, Anisidin (s. d.), umgewandelt, welche in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst bleibt. — Mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, wird es aufgelöst, und durch Zusatz von Wasser unverändert wieder gefällt. Kochende rauchende Salpetersäure verwandelt es allmälig in Binitranisol und Trinitranisol.

b) Binitranisol, $C_{14}H_6(NO_4)O_2 . NO_4$, entsteht, wenn man Anisol oder Nitranisol einige Minuten lang mit überschüssiger rauchender Salpetersäure kocht. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelbes Liquidum aus, welches bald darauf zu einer bernsteingelben festen Masse gesteht. Kochender Alkohol löst dieselbe auf und setzt beim Erkalten reines Binitranisol in langen gelblichen Nadeln ab. Man erhält dieselbe Verbindung, gemengt mit Chrysanisinsäure auch aus der Anisylsäure (s. d.), unter gleichzeitiger Kohlensäureentwickelung, wenn man diese etwa $^1/_2$ Stunde lang mit ihrem doppelten oder dreifachen Gewicht rauchender Salpetersäure auf 90° bis 100° C. erhitzt, und das auf Zusatz von Wasser sich ausscheidende Gemenge der beiden genannten Substanzen mit Kalilauge behandelt, welche die Chrysanisinsäure auflöst, darauf den festen Rückstand mit Wasser wäscht und aus

Digitized by Google

kochendem Weingeist umkrystallisirt. Der letztere Bildungsprocess ist leicht einzusehen, die Anisylsäure zerfällt unter diesen Umständen, ähnlich wie bei der Destillation mit Baryt, in Kohlensäure und Anisol, und in letzterem werden 2 Aeq. Wasserstoff durch Salpetersäure oxydirt und durch die entstandene Untersalpetersäure ersetzt. — Das auf die eine oder andere Weise bereitete Binitranisol bildet lange glänzende, gelbliche Nadeln, ist selbst in kochendem Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei ungefähr 86° C. und lässt sich in höherer Temperatur unverändert sublimiren. Wässerige verdünnte, kochende Kalilauge ist ohne Einwirkung darauf, concentrirte Lauge greift es nach anhaltendem Kochen an. Dagegen wird es von einer weingeistigen Kalilösung beim Kochen sogleich zersetzt, und liefert damit das in orangegelben langen Nadeln krystallisirende Kalisalz der Binitrophenylsäure $C_{12}H_4(2NO_4)O_2$, ohne Zweifel unter gleichzeitiger Bildung von Holzgeist $(C_2H_4O_2)$, wozu das Methyl-Aequivalent im Anisol und seinen nitrirten Verbindungen Veranlassung geben würde: $C_{14}H_6(NO_4)O_2 . NO_4 + 2HO = C_{12}H_4(2NO_4)O_2 + C_2H_4O_2$. — Eine weingeistige Lösung von Schwefelammonium mit Binitranisol vermischt, bewirkt die analoge Zersetzung, welche unter denselben Verhältnissen das Nitranisol erleidet, nämlich die Umwandlung in Nitranisidin (s. d. unter Anisidin) unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel.

c) Trinitranisol: $C_{14}H_5(NO_4)_2O_2 . NO_4$. Man erhält diese Verbindung durch Behandeln von Anisol, Nitranisol oder Binitranisol mit einer Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure; noch leichter, unter gleichzeitiger Kohlensäureentwickelung, wenn man 1 Thl. Anisylsäure mit 15 Thln. derselben Mischung gelinde erwärmt, bis die Flüssigkeit anfängt sich zu trüben. In der Ruhe bilden sich alsdann zwei Schichten, deren obere ölartige beim Erkalten fest wird. Giesst man darauf das erkaltete Gemenge in viel Wasser, so sammelt sich am Boden das Trinitranisol als schweres Oel an, welches schnell zu einer harten hellgelben Masse erstarrt. Durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist oder aus einer Mischung von Weingeist und Aether wird es rein erhalten. Es krystallisirt in schwach gelben, sehr glänzenden Tafeln, die sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und in Aether lösen. Die heiss gesättigte weingeistige Lösung setzt beim Erkalten einen grossen Theil davon wieder ab. Es schmilzt zwischen 58° bis 60° C. und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unverändert sublimiren. Concentrirte Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure lösen es in der Wärme ohne Zersetzung; aus der letzteren Lösung scheidet es sich beim Erkalten krystallinisch wieder ab.

Verdünnte Kalilauge und gesättigte Ammoniaklösung verändern es selbst beim Kochen nicht, aber eine mässig concentrirte kochende Kalilauge färbt es augenblicklich dunkel rothbraun und zersetzt es nach kurzer Zeit vollständig. Es erleidet hierbei eine ähnliche Metamorphose wie das Binitranisol durch siedende weingeistige Kalilösung, indem sich das Kalisalz einer Säure bildet, welche mit der Trinitrophenylsäure gleiche Zusammensetzung hat, und nur in wenigen Punkten, hinsichtlich der Krystallform, der Schmelzbarkeit, der Löslichkeit und der äusseren Eigenschaften einiger Salze von jener abweicht. Cahours hält sie für eine besondere Säure und hat sie Pikranissäure genannt.

Digitized by Google

Spätere Versuche müssen entscheiden, ob sie wirklich eine von der Trinitrophenylsäure verschiedene Säure ist; da das Anisol Phenyl enthält, ist es wahrscheinlicher, dass beide Säuren identisch sind.

Das Trinitranisol zeigt auch in seinem Verhalten gegen eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium vollkommene Analogie mit dem Nitranisol und Binitranisol, indem es dadurch in eine Salzbasis, Binitranisidin (s. d. unter Anisidin) verwandelt wird, welche, ungeachtet sie 2 Aeq. Untersalpetersäure enthält, dennoch deutliche basische Eigenschaften besitzt.

3) Durch Salzbilder. Durch Einwirkung von Brom auf Anisol erhält man, nach Cahours, zwei verschiedene Producte, Bromanisol, $C_{14}H_7O_2 . Br$, und Bibromanisol, $C_{14}H_6BrO_2 . Br$. Die Eigenschaften des ersteren, welches schwierig rein zu erhalten ist, sind nicht näher beschrieben. Letzteres, durch Waschen mit Wasser von dem noch beigemengten überschüssigen Brom befreiet, scheidet sich aus einer kochenden gesättigten Alkohollösung beim Erkalten in krystallinischen, stark glänzenden Schuppen ab. Es schmilzt bei 54° C., lässt sich in höherer Temperatur ohne Rückstand verflüchtigen und setzt sich dabei an den kalten Wänden der Retorte in kleinen, sehr glänzenden Tafeln an.

Die entsprechenden Chlorverbindungen sind nicht bekannt, doch giebt Cahours an, dass sich Anisol mit Chlor in eine krystallinische Masse verwandele. *(H. K.) St.*

Anisolschwefelsäure, syn. mit Sulfanisolsäure; s. d. unter Anisol.

Anissäure, syn. mit Anisylsäure.

Anissalpetersäure, s. Nitranisylsäure unter Anisylsäure.

Anisstearopten, s. unter Anisöl.

Anisulmin nennen Brandes und Reimann [1]) ein braunes, dem sogenannten Ulmin ähnliches Zersetzungsproduct aus dem zuerst beim Behandeln mit Alkohol, Wasser und Salzsäure ausgezogenen Anissamen, durch Behandeln desselben mit Kalilauge und Fällen der alkalischen Flüssigkeit mit Essigsäure. *Fe.*

Anisyl, hypothetisches Radical der Anisylsäure, des Anisylwasserstoffs u. a., von der empirischen Formel: $C_{16}H_7O_4$.

Die Anisylsäure steht der Salicylsäure sehr nahe, sie enthält das Radical der letzteren, nur ist darin 1 Aeq. Wasserstoff durch Methyl vertreten. Betrachtet man die Salicylsäure ähnlich constituirt wie die Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff, Essigsäure, Benzoësäure u. a., die wir als Ameisensäuren anzusehen haben, in welchen der Wasserstoff des Formyls (C_2HO_2) durch sauerstofffreie Alkoholradicale: C_2H_3, C_4H_5, C_6H $C_{12}H_5$ ersetzt ist, so müssen auch die Salicylsäure und die Anisylsäure von der Ameisensäure abgeleitet werden, und wir haben darin eben. secundäre Radicale anzunehmen, Formyl, in welches die sauersto

[1]) Buchn. Rep. f. Pharm. Bd. XXIV, S. 362.

Digitized by Google

haltigen (Alkohol-?) Radicale $C_{12}H_5O_2$ und $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$ eingetreten sind. Die Formeln für die Ameisensäure und die übrigen vier genannten Säuren gestalten sich dann in folgender Weise:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Ameisensäure}}\qquad\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsäure}}\qquad\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(C_{12}H_5)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.}_{\text{Benzoësäure}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(C_{12}H_5O_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Salicylsäure}}\qquad\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(C_{12}H_4[C_2H_3]O_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Anisylsäure,}}$$

und dem hypothetischen Radical **Anisyl** würde somit die Formel $C_2(C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2)O_2$ oder $C_2[C_{12}H_4(C_2H_3)O_2]O_2$ zukommen, wofür wir indess in dem Folgenden, so weit es angeht, den einfacheren Ausdruck $C_{14}H_4(C_2H_3)O_4$ oder $C_{16}H_7O_4$ setzen werden. Mit der Annahme eines derartigen secundären Radicals stimmen die Reactionen der Anisylverbindungen überein. Vergleicht man z. B. das Verhalten der Anisylsäure und der übrigen vier Säuren beim Erhitzen mit Barythydrat, so findet man, dass in allen Fällen dieselbe Zersetzung eintritt; die Kohlenstoff- und Sauerstoff-Aequivalente des Formyls treten mit dem Sauerstoff ausserhalb des Radicals zu Kohlensäure zusammen, und der Wasserstoff des Formyls oder die denselben vertretenden Radicale vereinigen sich mit dem basischen Wasserstoff der Säuren, wie aus den folgenden Gleichungen hervorgeht:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Ameisensäure}} = \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Wasserstoff}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsäure}} = \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Methylwasserstoff}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(C_{12}H_5)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Benzoësäure}} = \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Benzol}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(C_{12}H_5O_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Salicylsäure}} = \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Phenol}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2[C_{12}H_4(C_2H_3)O_2]O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Anisylsäure}} = \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_4(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Anisol.}}$$

Phenol und Anisol wären somit Wasserstoffverbindungen von sauerstoffhaltigen Radicalen, was allerdings mit der jetzt ziemlich allgemein herrschenden Ansicht nicht übereinstimmt, nach welcher das Phenol ein Alkohol (Phenylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$), und das Anisol dessen Methyläther $\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2\right)$ sein soll. Die zahlreichen Verwandlungen des Anisols

Digitized by Google

lassen sich aber mit dieser Formel nicht erklären, und dem Phenol fehlen gerade die Eigenschaften, welche für die Alkohole ganz besonders charakteristisch sind, namentlich die Eigenschaft, unter Einwirkung von oxydirenden Materien oder Halogenen 2 Aeq. Wasserstoff ohne Substitution zu verlieren und dadurch in ein Aldehyd oder eine Säure überzugehen. Es möchte gegenwärtig nur noch die Frage zu erörtern sein, ob das Phenol als die Wasserstoffverbindung eines sauerstoffhaltigen Alkoholradicals oder eines Säureradicals betrachtet werden muss, wozu ein näheres Studium des Anisalkohols von besonderer Wichtigkeit sein dürfte. *St.*

Anisylamid und Anisylanilid s. unter Anisylchlorid.

Anisylbromid, Bromanisyl. — Von Cahours[1]) entdeckt. Formel: $C_{16}H_7O_4 . Br = \left.\begin{matrix}C_{14}H_4(C_2H_3)O_4\\Br\end{matrix}\right\}$.

Es entsteht, wenn man in Anisylwasserstoff tropfenweise trockenes Brom einträgt, wobei sich die Flüssigkeit stark erhitzt und zu einer festen Masse gesteht, während Bromwasserstoff entweicht. Ein Ueberschuss ist zu vermeiden, weil dadurch ein weiterer Austausch des Wasserstoffs aus dem Radical gegen Brom bewirkt wird. Zur Reinigung wird die erstarrte Masse rasch mit kaltem Aether gewaschen, welcher eine ölförmige Substanz, wahrscheinlich unveränderten Anisylwasserstoff, auszieht, darauf zwischen Fliesspapier gepresst und zuletzt aus Aether krystallisirt. Es schiesst in weissen seidenglänzenden Nadeln an, welche sich unverändert sublimiren lassen. Kochende concentrirte Kalilauge zerlegt es in Bromkalium und anisylsaures Kali:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(C_2H_3)O_4\\Br\end{matrix}\right\}}_{\text{Anisylbromid}} + 2\,KO = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(C_2H_3)O_4\\K\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Anisylsaures Kali}} + KBr.$$

Ueber sein Verhalten gegen Wasser fehlen die Angaben, doch scheint daraus, dass es zur Umwandlung in Anisylsäure der kochenden concentrirten Kalilauge bedarf, hervorzugehen, dass es beständiger ist als die entsprechende Chlorverbindung. *(H. K.) St.*

Anisylchlorid, Chloranisyl. — Von Cahours[2]) entdeckt. Formel: $C_{16}H_7O_4 . Cl = \left.\begin{matrix}C_{14}H_4(C_2H_3)O_4\\Cl\end{matrix}\right\}$.

Trockene Anisylsäure und Phosphorsuperchlorid in einer Retorte zusammengebracht, wirken energisch unter lebhafter Salzsäureentwickelung auf einander ein, und in die Vorlage geht ein Gemenge von Anisylchlorid, Phosphoroxychlorid und etwas unzersetztem Perchlorid über. Durch fractionirte Destillation können diese Körper, wegen ihres verschiedenen Siedepunktes grösstentheils getrennt werden, wobei man das zwischen 250° und 270° C. Uebergehende gesondert auffängt. Um dies Product von den letzten Antheilen noch beigemengter Chlorphosphorver-

---

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. XIV, p. 486; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LVI, S. 308; Journ. f. prakt. Chem., Bd. XXXVI, S. 428.

[2]) Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. XXIII, p. 351; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXX, S. 47.

Digitized by Google

bindungen vollends zu befreien, wird es mit einer kleinen Menge kalten Wassers versetzt, welches dieselben in Salzsäure und Phosphorsäure zerlegt, die Anisylverbindung aber weniger leicht angreift. Das unveränderte Oel wird rasch abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Auch durch Einwirkung von Chlor auf Anisylwasserstoff scheint Anisylchlorid zu entstehen.

Das gereinigte Anisylchlorid bildet eine farblose Flüssigkeit von sehr starkem Geruch. Es hat ein specif. Gewicht von 1,261 bei 15° C., siedet bei 262° C. und lässt sich unverändert destilliren. An feuchter Luft wird es rasch in Salzsäure und Anisylsäure zersetzt. Mit Alkohol und Holzgeist erhitzt es sich stark, und liefert damit ausser Salzsäure anisylsaures Aethyloxyd und Methyloxyd.

Wird Anisylchlorid mit trockenem Ammoniakgas behandelt, so erhitzt es sich stark und verwandelt sich in Anisylamid (Anisamid) $\left.\begin{array}{r}C_{14}H_4(C_2H_3)O_4\\ H_2\end{array}\right\}N$, eine feste, in Weingeist lösliche Masse, welche sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in schönen Prismen absetzt. Man erhält die Verbindung ebenfalls, wenn man anisylsaures Aethyloxyd mit Ammoniak übergiesst, und beide längere Zeit in einem verschlossenen Gefäss in Berührung lässt. Im Uebrigen ist sie nicht näher untersucht.

Bei Einwirkung von wasserfreiem Anilin auf Anisylchlorid bildet sich in zarten Nadeln krystallisirtes Anisylanilid (Anisanilid) = $C_{16}H_7O_4 . C_{12}H_6N$ (s. unter Anilide). *(H. K.) St.*

Anisylige Säure, syn. mit Anisylwasserstoff.

Anisylsäure[1]), — Anisinsäure, Anissäure, Draconsäure, Dragonsäure, Esdragonsäure, Umbellinsäure, Badiansäure. — Von Cahours entdeckt. Formel: $HO . C_{16}H_7O_5$ oder

$$\left.\begin{array}{r}C_{16}H_7O_4\\ H\end{array}\right\}O_2 = \left.\begin{array}{r}C_2(C_{12}\left.\begin{array}{r}H_4\\ C_2H_3\end{array}\right\}O_2)O_2\\ H\end{array}\right\}O_2.$$

Die Anisylsäure ist eines derjenigen Oxydationsproducte, welche sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Stearopten des Anisöls, Sternanisöls und Fenchelöls bilden, sowie auf den bei 206° C. siedenden Theil des Esdragonöls (von *Artemisia Dracunculus*), der, nach Gerhardt, dieselbe Zusammensetzung hat wie das Anisstearopten. Die aus dem Esdragonöl erhaltene Säure nannte Laurent anfangs Dragonsäure, bis Gerhardt die Identität derselben mit der Anisylsäure nachwies. Die von Persoz Umbellinsäure und Badiansäure genannten Verbindungen, welche derselbe durch Oxydation des Anis- und Fenchelöls mittelst einer Mischung von Schwefelsäure und chromsauren Kali erhalten hat, sind später von Hempel ebenfalls als Anisylsäure erkannt. Dieselbe bildet sich ferner durch Oxydation von Anisalkohol und Anisyl-

---

[1]) Literatur: Cahours, Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. II, p. 289; T. XIV, p. 483; T. XXIII, p. 351; T. XXV, p. 21 ff.; T. XXVII, p. 439. Auch in Annalen der Chemie Bd. XLI, S. 66; Bd. LVI, S. 307 ff.; Bd. LXIX, S. 286; Bd. LXX, S. 47. — Laurent, Revue scientifique et industrielle, Nr. 31, Juillet 1842, p. 5. Auch im Journ. f. prakt. Chem., Bd. XXVII, S. 232. — Gerhardt, Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. VII, p. 292; Compt. rend. T. XIX, p. 489. — Persoz, Comptes rendus, T. XIII, p. 433; auch im Journ. f. prakt. Chem., Bd. XXV, S. 55. — Hempel, Annal. d. Chem., Bd. LIX, S. 104.

Digitized by

wasserstoff, sowie durch Spaltung des letzteren mittelst weingeistiger Kalilösung, wobei neben Anisylsäure gleichzeitig Anisalkohol entsteht.

Zur Darstellung der Anisylsäure wendet man am zweckmässigsten Anisstearopten, oder auch direct das feste Anisöl an. Dasselbe wird mit Salpetersäure von 23° Baumé (= 1,2 specif. Gewicht) anhaltend gekocht, wobei sich eine gelbe harzartige Materie (Nitranisid; s. Anisstearopten unter Anisöl) und eine saure Flüssigkeit bildet, aus der die Anisylsäure beim Erkalten in Nadeln krystallisirt. Letztere werden zur weiteren Reinigung mit kaltem Wasser, worin sie beinahe unlöslich sind, gewaschen und darauf in Ammoniak gelöst. Nachdem man das Ammoniaksalz mehrere Male umkrystallisirt hat, bis es nicht mehr gefärbt ist, wird seine Lösung durch essigsaures Bleioxyd gefällt, der Niederschlag einige Male mit kaltem Wasser gewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die abgeschiedene, mit Schwefelblei gemengte Anisylsäure durch kochendes Wasser ausgezogen. Die beim Erkalten anschiessende Säure wird zuletzt durch Sublimation vollständig gereinigt.

Die Bildung der Anisylsäure aus dem Anisstearopten geht in zwei auf einander folgenden Processen vor sich; zunächst nimmt das Stearopten 12 Aeq. Sauerstoff auf und zerfällt damit in Wasser, Oxalsäure und Anisylwasserstoff, der durch weitere Oxydation in Anisylsäure übergeht:

$$\underbrace{C_{20}H_{12}O_2}_{\text{Anisstearopten}} + 12\,O = 2\,HO + \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}} + \underbrace{C_2\left(C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}(O_2)\right)\left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Anisylwasserstoff}}$$

$$\underbrace{C_2\left(C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}(O_2)\right)\left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Anisylwasserstoff}} + 2\,O = \underbrace{C_2\left(C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}(O_2)\right)\left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Anisylsäure.}}$$

Die Oxydation des Anisylwasserstoffs geht mit grosser Leichtigkeit vor sich; sie erfolgt schon, wenn man denselben, mit Platinschwarz gemengt, der Luft aussetzt, oder mit Kalilauge bei Zutritt der Luft anhaltend kocht. Lässt man den Anisylwasserstoff tropfenweise auf schmelzendes Kalihydrat fallen, so erfolgt die Oxydation unter lebhafter Wasserstoffentwickelung, und man erhält eine zähe harzartige Masse, aus deren Lösung in Wasser man die Anisylsäure durch Uebersättigen mit Salzsäure abscheiden und durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Weingeist rein erhalten kann. Hat man Anisylwasserstoff zur Verfügung, so ist dieser Weg zur Darstellung sehr zu empfehlen, da bei der Oxydation mittelst Salpetersäure leicht ein Theil der Säure in die Nitroverbindung (s. Nitranisylsäure, S. 24) verwandelt wird.

Um die Anisylsäure aus Esdragonöl darzustellen, erwärmt man, nach Laurent, 1 Thl. des Oels mit etwas Wasser in einer geräumigen Retorte, und setzt nach und nach die dreifache Menge gewöhnlicher Salpetersäure hinzu. Nach beendigter Einwirkung der Säure erstarrt die Mischung zu einer braunen, harzähnlichen, etwas krystallinischen Masse, die man durch Waschen mit Wasser von anhängender Salpetersäure befreit, und mit heissem verdünntem Ammoniak auszieht. Die ammoniakalische Lösung enthält neben Anisylsäure einen braunen harzähnlichen Körper und zwei andere krystallisirbare Säuren, Nitranisyl-

Digitized by Google

säure und eine eigenthümliche Doppelsäure, die Laurent Nitrodragonasinsäure (s. unter Nitranisylsäure) genannt hat. Zur Entfernung des harzähnlichen Körpers wird die Lösung zur Syrupsconsistenz verdampft, wobei sie das Ammoniak verliert, das ihn in Lösung hielt, und er sich grösstentheils abscheidet, während die Ammoniaksalze der drei Säuren, wenn die Abdampfung in gelinder Wärme vorgenommen wurde, sich nicht zersetzen. Die syrupförmige Masse wird darauf mit heissem Wasser ausgezogen, die Lösung noch einige Male verdampft und zuletzt mit Thierkohle gekocht, um die harzige Materie vollständig zu entfernen. Die entfärbte Lösung wird nun, wenn sie sauer reagirt, mit Ammoniak gesättigt und concentrirt, worauf anisylsaures Ammoniak in rhombischen Tafeln sich ausscheidet, während die Salze der beiden anderen Säuren in Lösung bleiben. Um aus dem Ammoniaksalz die Anisylsäure auszuscheiden, verfährt man wie oben angegeben wurde, oder man reinigt es durch wiederholte Krystallisation, löst es darauf in einer siedenden Mischung von Wasser und Weingeist und vermischt mit überflüssiger Salpetersäure, worauf die Säure beim Erkalten in Krystallen sich ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist, am besten nach vorhergegangener Sublimation, wird sie vollkommen rein erhalten.

Die Anisylsäure bildet farblose, glänzende Krystalle, die oft eine beträchtliche Grösse erreichen und mit der Benzoësäure grosse Aehnlichkeit besitzen. Die Grundform ist ein schiefes rhombisches Prisma mit Winkeln von 114° und 66°. Sie ist geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser fast unlöslich, und auch in siedendem Wasser nur wenig löslich (Laurent, nach Cahours dagegen ziemlich leicht löslich). Aether und Alkohol, besonders siedend, nehmen sie in reichlicher Menge auf. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösungen scheidet sie sich in langen, nadelförmigen Krystallen wieder ab. Diese Lösungen reagiren schwach sauer. Sie schmilzt bei 175° C. und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse; stärker erhitzt, sublimirt sie ohne Zersetzung in schneeweissen Nadeln.

Die Anisylsäure ist isomer mit dem salicylsauren Methyloxyd (Gaultheriasäure) und der Mandelsäure.

Verwandlungen der Anisylsäure. Chlor und Brom mit trockener Anisylsäure zusammengebracht, wirken lebhaft darauf ein, und erzeugen unter Entwickelung von Chlor- und Bromwasserstoff zwei neue Säuren, Chloranisylsäure und Bromanisylsäure, welche 1 Aeq. Chlor oder Brom an der Stelle von Wasserstoff enthalten. — Durch Behandlung der Anisylsäure mit concentrirter Salpetersäure entsteht unter Entwickelung salpetriger Dämpfe ein den vorigen ähnliches Substitutionsproduct, die Nitranisylsäure. Dieselbe entsteht auch, wenn man Anisylsäure in rauchender Salpetersäure auflöst und dann Wasser zusetzt, worauf sie sich in gelben Flocken abscheidet. Behandelt man ferner die Nitranisylsäure mit weingeistiger Schwefelammoniumlösung, so entsteht ein amidhaltiges Substitutionsproduct der Anisylsäure, die Amidoanisylsäure. — Wird die Lösung der Anisylsäure in rauchender Salpetersäure zum Kochen erhitzt, so entweicht Kohlensäure und im Rückstande bleibt ein Gemenge von Binitranisol (mit Trinitranisol; s. d. unter Anisol) und Chrysanisinsäure[1]), welches sich auf Zusatz von viel Wasser in ölförmigen Tropfen

[1]) Cahours, Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. XXVII, p. 454.

Digitized by Google

ausscheidet, die bald darauf erstarren. Ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure löst die Anisylsäure bei gelindem Erwärmen ebenfalls auf, und verwandelt sie beim Kochen unter lebhafter Gasentwickelung (Kohlensäure und salpetrige Säure) in Trinitranisol. — Phosphorsuperchlorid verwandelt die Anisylsäure unter starker Salzsäurebildung in Anisylchlorid (s. d.). — Mit einem Ueberschuss von kaustischem Baryt gemengt und der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt sie in Kohlensäure und Anisol (s. o.).

Es ist bemerkenswerth, dass in der Anisylsäure bis jetzt nur 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor, Brom, Untersalpetersäure oder Amid hat substituirt werden können; ob dieses Wasserstoff-Aequivalent dem Methyl angehört, welches wir in der Anisylsäure anzunehmen haben, oder ob es eines von den 4 Wasserstoff-Aequivalenten im Anisyl-Radical ist, muss noch ermittelt werden. Wir können daher für diese Substitutionsproducte gegenwärtig nur empirische Formeln aufstellen.

Chloranisylsäure: $HO . C_{16} H_6 Cl O_5$.

Chloranisinsäure, Chlordragonsäure; Chlorodragonesinsäure (Laurent). Diese Säure entsteht unter Salzsäurebildung, wenn man trockenes Chlorgas auf geschmolzene Anisylsäure einwirken lässt, oder wenn man die fein gepulverte Säure in eine mit trockenem Chlorgas gefüllte Flasche bringt. Sobald das Chlor nicht ferner absorbirt wird, entfernt man den Ueberschuss desselben und die entstandene Salzsäure durch einen Strom von trockener Luft, wäscht die gechlorte Anisylsäure mit kaltem Wasser und krystallisirt sie wiederholt aus schwachem (40-grädigem) Weingeist.

Die so erhaltene Chloranisylsäure bildet feine, sehr glänzende Nadeln mit rhombischer Basis, ist in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol, besonders kochendem, sehr leicht löslich, schmilzt bei etwa 176° C. und destillirt in höherer Temperatur unverändert über. Chlor, auch wenn es mehrere Tage im directen Sonnenlichte damit in Berührung ist, scheint sie nicht weiter zu verändern. — Concentrirte Schwefelsäure, damit gelinde erwärmt, löst sie in reichlicher Menge auf und setzt sie beim Erkalten in feinen Nadeln wieder ab. Nach Zusatz von Wasser scheidet sie sich vollständig und unverändert aus. — Mit einem Ueberschuss von kaustischem Baryt der trockenen Destillation unterworfen, wird sie ähnlich wie die Anisylsäure in Kohlensäure und Chloranisol zerlegt.

Die Chloranisylsäure ist mit chlorsalicylsaurem Methyloxyd isomer. Sie bildet mit den Alkalien in Wasser lösliche, krystallisirende, mit den Erden und schweren Metalloxyden meist schwerlösliche Salze.

Chloranisylsaures Aethyloxyd, $C_4 H_5 O . C_{16} H_6 Cl O_5$, entsteht durch Destillation einer mit Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Lösung von Chloranisylsäure, oder zweckmässiger durch Einwirkung von trockenem Chlor auf anisylsaures Aethyloxyd, wobei sich diese Flüssigkeit unter Austausch von 1 Aeq. Wasserstoff gegen 1 Aeq. Chlor ganz in eine feste krystallinische Masse verwandelt. Dieselbe wird mit Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier ausgepresst und einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung schiesst daraus in langen farblosen glänzenden Nadeln an, welche leicht schmelzbar sind und unverändert sublimirt werden können. Sie ist in Wasser unlöslich, leicht

Digitized by Google

löslich in Aether und Alkohol, besonders in kochendem. Kalilauge zerlegt sie beim Kochen in Chloranisylsäure und Alkohol.

Chloranisylsaures Methyloxyd, $C_2H_3O \cdot C_{16}H_6ClO_5$, wird auf ähnliche Weise wie die vorige Verbindung gewonnen, mit der sie überhaupt in ihrem Verhalten nahe übereinstimmt. Kochende Kalilauge zerlegt sie in Chloranisylsäure und Holzgeist.

Die Chloranisylsäure bildet ferner mit Silberoxyd und Bleioxyd weisse unlösliche, mit Baryt, Strontian und Kalk schwer lösliche krystallinische Verbindungen, welche durch doppelte Zersetzung aus dem Ammoniaksalz erhalten werden.

Bromanisylsäure: $HO \cdot C_{16}H_6BrO_5$.

Bromanisinsäure, Bromdragonsäure; Bromodragonesinsäure (Laurent). Fein gepulverte Anisylsäure, mit Brom übergossen, erhitzt sich unter Entwickelung einer reichlichen Menge Bromwasserstoffgas, und man erhält ein röthlichgelbes Product, das durch Waschen mit Wasser von beigemengtem überschüssigen Brom befreit, und in siedendem Weingeist gelöst, beim Erkalten Bromanisylsäure in Krystallen absetzt. Durch Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren werden sie vollkommen weiss und rein erhalten. So dargestellt bildet die Bromanisylsäure feine weisse, sehr glänzende Nadeln; sie schmilzt bei ungefähr 204° C. und sublimirt in höherer Temperatur in irisirenden Blättchen. In kaltem Wasser ist sie unlöslich und wird auch von kochendem nur in geringer Menge aufgenommen; in siedendem Weingeist und in Aether ist sie dagegen leicht löslich. Wird ein Gemenge der Säure mit Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen, so zerfällt sie (in gleicher Weise wie die Anisylsäure) in Kohlensäure und Bromanisol (s. d. unter Anisol).

Die Bromanisylsäure löst sich mit Leichtigkeit in den Alkalien, und bildet damit sehr lösliche krystallisirende Salze. In diesen Lösungen erzeugen Blei- und Silbersalze weisse unlösliche, Baryt-, Strontian- und Kalksalze schwer lösliche aus den verdünnten Lösungen sich allmälig in Nadeln absetzende Niederschläge.

Bromanisylsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O \cdot C_{16}H_6BrO_5$, entsteht unter starker Erhitzung und Entwickelung von Bromwasserstoffgas, wenn man Brom tropfenweise zu wasserfreiem anisylsauren Aethyloxyd hinzufügt, welches sich dabei in eine feste Masse verwandelt. Diese wird mit Wasser gewaschen, um das überschüssige Brom zu entfernen, darauf zwischen Fliesspapier gepresst und einige Male aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Der so gereinigte Aether bildet weisse glänzende, in Weingeist und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Nadeln, schmilzt schon bei mässiger Temperatur und lässt sich unzersetzt sublimiren. Ein Ueberschuss von Brom scheint ihn nicht weiter zu verändern. Durch kochende Kalilauge wird er in Weingeist und Bromanisylsäure zerlegt, die sich auf nachherigen Zusatz von Säuren abscheidet. — Dieselbe Verbindung erhält man direct aus der Bromanisylsäure, wenn man eine Auflösung derselben in absolutem Weingeist mit Salzsäuregas sättigt, erhitzt und darauf mit Wasser vermischt. Der sich ausscheidende Aether muss zur Reinigung zuerst mit kohlensaurem Natron, dann mit reinem Wasser gewaschen und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt werden.

Digitized by Google

Bromanisylsaures Methyloxyd, $C_2H_3O . C_{16}H_6BrO_5$, wird wie die vorhergehende Verbindung erhalten durch Behandeln von anisylsaurem Methyloxyd mit Brom, oder durch Kochen einer mit etwas Schwefelsäure versetzten Lösung von Bromanisylsäure in Holzgeist. Die Reinigung geschieht auf die bei der Aethylverbindung angegebene Weise. — Das bromanisylsaure Methyloxyd schiesst in farblosen, durchsichtigen Prismen an, schmilzt in gelinder Wärme, löst sich leicht in Weingeist und Holzgeist, weniger in Aether, nicht in Wasser. Kochende Kalilauge zerlegt es in Bromanisylsäure und Holzgeist.

Nitranisylsäure: $HO . C_{16}H_6(NO_4)O_5$.

Nitranissäure, Nitranisinsäure, Nitroanisylsäure, Nitrodragonsäure, Anissalpetersäure, Anisinsalpetersäure, Esdragonsalpetersäure, Dragonsalpetersäure; Nitrodragonesinsäure (**Laurent**). — Man erhält sie direct aus der Anisylsäure durch gelindes Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Wasser. Am zweckmässigsten stellt man sie unmittelbar aus dem Anisstearopten dar, indem man dasselbe mit Salpetersäure von 36° Baumé (1,33 specif. Gewicht) so lange kocht, bis die anfangs entstandene schwere ölförmige Substanz (Anisylwasserstoff) vollständig verschwunden ist. Wird darauf die saure Flüssigkeit mit Wasser vermischt, so scheidet sich die gebildete noch unreine Nitranisylsäure in gelben Flocken ab. Letztere wird mit Wasser so lange gewaschen, bis das Durchlaufende nicht mehr merklich sauer schmeckt, darauf in Ammoniak gelöst, und das Ammoniaksalz aus Wasser umkrystallisirt, bis es farblos ist. Durch Zusatz einer Säure zu der Lösung des reinen Ammoniaksalzes fällt alsdann die Nitranisylsäure in gelblich weissen Flocken nieder, welche man durch Waschen mit destillirtem Wasser vollends reinigt.

Die auf obige Weise erhaltene Nitranisylsäure ist eine gelblich weisse, geruch- und geschmacklose lockere Substanz, fast unlöslich in kaltem und nur wenig löslich in kochendem Wasser, woraus sie sich beim Erkalten in Gestalt kleiner glänzender Nadeln abscheidet. Alkohol und Aether nehmen in der Wärme ziemlich viel davon auf, die gesättigten Lösungen gerinnen beim Erkalten; aus verdünnten Lösungen setzt sie sich beim freiwilligen Verdunsten in Krystallen ab. Auch in siedender Salpetersäure ist sie ziemlich leicht löslich, und schiesst daraus beim Erkalten in kleinen abgestumpften, vierseitigen Prismen an. Sie schmilzt zwischen 175° und 180° C., lässt sich aber nur in kleinen Quantitäten unverändert sublimiren; bei Anwendung grösserer Mengen wird sie zum Theil zersetzt und unter Verbreitung eines erstickenden Geruchs geschwärzt. Dieselbe Zersetzung erleidet sie beim Erhitzen mit Aetzbaryt. — Von kochender rauchender Salpetersäure wird sie in Kohlensäure und Binitranisol (s. d. unter **Anisol**) verwandelt. Phosphorsuperchlorid verwandelt sie unter Salzsäureentwickelung und Bildung von Phosphoroxychlorid, gleich wie die Anisylsäure, in eine dunkelgelbe, bei sehr hoher Temperatur siedende Flüssigkeit, ohne Zweifel Nitranisylchlorid, $C_{16}H_6(NO_4)O_4 . Cl$, welche sich an feuchter Luft in Salzsäure und Nitranisylsäure zersetzt, und mit Alkohol Nitranisinsäureäther liefert (**Cahours**). — Weingeistige Schwefelammoniumlösung verwandelt die Nitranisylsäure in Amidoanisylsäure, $HO . C_{16}H_6(NH_2)O_5$ (s. unten).

Digitized by Google

Die Nitranisylsäure bildet mit den Alkalien lösliche krystallisirende, mit den übrigen Metalloxyden meist unlösliche Verbindungen. Das Ammoniaksalz krystallisirt in schönen, kugelförmig vereinigten Nadeln.

Nitranisylsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{16}H_6(NO_4)O_5$, scheidet sich aus einer gelinde erwärmten Auflösung von Anisylsäureäther in rauchender Salpetersäure (zu gleichen Theilen) durch Zusatz von Wasser in gelblichen Flocken aus. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man eine Auflösung von Nitranisylsäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas sättigt, so lange die sich von selbst erhitzende und auf einer Temperatur von 60° bis 70° C. erhaltene Flüssigkeit noch davon absorbirt. Sie nimmt dabei eine gelbliche Farbe an und lässt nachher auf Zusatz von Wasser den Aether in gelblichen, dicken voluminösen Flocken fallen. Er wird darauf durch Waschen mit wässerigem Ammoniak von etwa noch unveränderter Nitranisylsäure befreit, nachher mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, woraus er in grossen, stark glänzenden Tafeln von ausnehmender Schönheit anschiesst. Er ist im Wasser unlöslich, in heissem Alkohol in reichlicher Menge, in kaltem wenig löslich, schmilzt zwischen 98° und 100° C., und wird von weingeistiger Kalilösung in Weingeist und Nitranisylsäure zerlegt. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn schon in der Kälte, noch leichter in der Wärme auf, und aus der heissen Lösung scheidet sich ein Theil beim Erkalten krystallinisch wieder ab; durch Zusatz von Wasser wird er vollständig gefällt. — Brom verändert den Aether nicht.

Nitranisylsaures Methyloxyd, $C_2H_3O . C_{16}H_6(NO_4)O_5$, entsteht genau auf dieselbe Weise wie die vorhergehende Verbindung, nämlich durch Auflösen von anisylsaurem Methyloxyd in rauchender, gelinde erwärmter Salpetersäure, oder durch Aetherificiren einer Lösung von Nitranisylsäure in Holzgeist mit Salzsäure. Auch kann man es durch Kochen einer Mischung von Holzgeist, Schwefelsäure und Nitranisylsäure erhalten. Auf die bei der Aethylverbindung angegebene Weise gereinigt und aus heissem Weingeist umkrystallisirt, erhält man es in breiten glänzenden, dem Aethyläther völlig gleichenden Blättchen. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Weingeist und Holzgeist, und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Es schmilzt bei ungefähr 100° C. und lässt sich in höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigen. Kalilauge zerlegt es in Holzgeist und Nitranisylsäure.

Aus Laurent's Untersuchung [1]) über die Anisylsäure (Dragonsäure) scheint hervorzugehen, dass die Nitranisylsäure mit der Anisylsäure, Chloranisylsäure und Bromanisylsäure eigenthümliche Doppelsäuren liefert, welche zwei Atome Basis sättigen. Ob sich dieselben auch durch blosses Vermischen der dieselben zusammensetzenden beiden Säuren oder ihrer Salze darstellen lassen, ist nicht durch Versuche ermittelt.

Anisylsäure mit Nitranisylsäure (Nitrodragonasinsäure, Laurent): $HO . C_{16}H_7O_5 + HO . C_{16}H_6(NO_4)O_5$.

Sie ward erhalten bei der Darstellung der Anisylsäure durch Erhitzen von Esdragonöl mit Salpetersäure (s. S. 21) als Nebenproduct

---

[1]) Revue scientifique et industrielle 1842, Nr. 31. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVII, S. 239.

Digitized by Google

zugleich mit etwas Nitranisylsäure, und ist in der ammoniakalischen Mutterlauge enthalten, woraus sich das anisylsaure (esdragonsaure) Ammoniak abgesetzt hat. Um sie daraus zu gewinnen, und von der noch beigemengten freien Anisylsäure und Nitranisylsäure zu trennen, wird jene Mutterlauge der Ammoniaksalze zur Syrupsconsistenz abgedampft und der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst, worauf sich beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag abscheidet, welcher grösstentheils aus dem Ammoniaksalze der Doppelsäure besteht; durch theilweises Verdunsten der davon abgezogenen alkoholischen Lösung und Abkühlung wird davon noch mehr erhalten, welche Operation mit der jedesmaligen Mutterlauge noch einige Male wiederholt werden kann. Die so gesammelten Krystallisationen werden nach einander von Neuem in siedendem Alkohol aufgelöst und diese Lösung in Gefässen mit engem Halse langsam erkalten gelassen.

Das Ammoniaksalz der Doppelsäure schiesst dabei in strahligen Halbkugeln an, welche sich zuerst an der Oberfläche der Flüssigkeit bilden, hernach zu Boden fallen und sich allmälig vergrössern. Sobald sich andere Krystalle als einzelne Nadeln auszuscheiden beginnen, giesst man die überstehende Mutterlauge ab, reinigt die gewonnene Krystallmasse durch noch einige Male wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, und löst sie zuletzt in heissem ammoniakalischen Wasser auf.

Durch Zusatz von Salpetersäure fällt dann die Doppelsäure in Gestalt eines voluminösen weissen Niederschlages zu Boden. Sie wird auf ein Filter gebracht, mit Wasser sorfältig gewaschen, getrocknet und aus heissem Alkohol krystallisirt; sie schiesst alsdann beim Erkalten in farblosen, geruch- und geschmacklosen platten rhombischen Nadeln an mit Winkeln von 100° bis 102°. Sie ist im Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol, besonders kochendem, ziemlich leicht löslich, schmilzt bei 185° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Sie lässt sich unverändert nur in kleinen Mengen sublimiren.

Sie giebt, wie die übrigen Anisylsäuren, mit den Alkalien leicht lösliche Salze. Das Ammoniaksalz erhält man durch Verdunsten der Lösung, wenn man von Zeit zu Zeit wieder Ammoniak hinzufügt, in Gestalt eines Syrups. Wenn man verdunstet, ohne Ammoniak hinzuzufügen, so geht mit den Wasserdämpfen die Hälfte desselben weg und man erhält ein saures Salz, welches in halbkugeligen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Warzen krystallisirt. Ihre Verbindungen mit den Erden und den übrigen Metalloxyden sind meist unlöslich; die mit den Erden setzen sich aus verdünnten Lösungen allmälig in Krystallen ab.

Nitranisylsäure mit Chloranisylsäure (Nitrochlorodragonesinsäure; Laurent): $HO . C_{16}H_6(NO_4)O_5 + HO . C_{16}H_6ClO_5$.

Sie entsteht, wenn man in die vorhergehende geschmolzene Doppelsäure so lange Chlorgas leitet, als noch Salzsäure entbunden wird. Das gebildete noch unreine Product wird mit Wasser gewaschen, und in heissem Weingeist gelöst, worauf die reine Säure in farblosen kleinen Nadeln krystallisirt. Sie zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die vorhergehende Doppelsäure, schmilzt bei 170° C. und sublimirt in stärkerer Hitze in nadelförmigen schiefen Prismen.

Nitranisylsäure mit Bromanisylsäure (Nitrobromodragonesinsäure; Laurent): $HO.C_{16}H_6(NO_4)O_5 + HO . C_{16}H_6BrO_5$.

Sie bildet sich unter Entwickelung von Bromwasserstoff, wenn man

Digitized by Google

die Doppelsäure von Anisylsäure und Nitranisylsäure mit Brom gelinde erwärmt; das erhaltene Substitutionsproduct wird auf dieselbe Weise wie die vorige Verbindung gereinigt, mit der sie in fast allen Punkten genau übereinstimmt. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 170° und 180° C.

Chrysanisylsäure [1]).

Chrysanisinsäure, Chrysanissäure. Diese (1849) von Cahours entdeckte Säure bildet sich neben Binitranisol und Trinitranisol bei Einwirkung von kochender Salpetersäure auf Anisylsäure oder auf Nitranisylsäure. Ihre Formel ist $HO \,.\, C_{14}H_4N_3O_{13}$, sie ist also isomer mit Trinitranisol ($C_{14}H_5N_3O_{14}$) und unterscheidet sich von der Pikrinsäure ($HO \,.\, C_{12}H_2N_3O_{13}$) nur durch C_2H_2; ist die letztere Trinitrophenylsäure $HO \,.\, C_{12}H_2(NO_4)_3O$, so kann die Chrysanisylsäure als Trinitromethylphenylsäure angesehen werden: $HO \,.\, C_{12}\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3\end{matrix}\right\}(NO_4)_3O$.

Zur Darstellung der Chrysanisylsäure wird die ganz trockene Nitranisylsäure mit dem $2^1/_2$- bis 3fachem Gewicht rauchender Salpetersäure $^1/_2$ bis höchstens $^3/_4$ Stunden ganz gelinde gekocht, und darauf die Flüssigkeit mit dem 15- bis 20fachen Volumen Wasser übergossen, wobei sich ein, beim Erkalten bald erstarrendes Oel abscheidet, ein Gemenge von Binitranisol und Tinitranisol mit vorwaltender Chrysanisylsäure. Die krystallinische Masse wird zerrieben auf einem Filter mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, die Lösung durch Eindampfen concentrirt, das hiebei krystallisirende Ammoniaksalz in Wasser gelöst, und mit verdünnter Salpetersäure zersetzt, wobei die Säure sich in gelben Flocken abscheidet, welche zwischen Papier getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt werden; sie bilden dann kleine rhombische, prächtig glänzende, rein goldgelbe Nadeln.

Die Säure ist nicht merkbar löslich in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser; Alkohol löst sie kaum in der Kälte, aber in grosser Menge in der Wärme, und eine siedend gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten daher fast vollständig. Aether löst die Säure ziemlich reichlich beim Erhitzen. In gelinder Wärme schmilzt sie und gesteht beim Erkalten krystallinisch; etwas stärker erhitzt, verflüchtigt sie sich in gelben Dämpfen, welche sich beim Erkalten zu gelben Blättchen condensiren.

Kochende Salpetersäure verwandelt die Chrysanisinsäure in Pikrinsäure; mit Chlorkalk destillirt, bildet sie reichlich Chlorpikrin. Durch überschüssiges Kali wird die Säure zersetzt und braun gefärbt.

Chrysanisylsaure Salze. Diese Salze sind meist gelb, die Salze der Alkalien lösen sich im Wasser; auch das Kalisalz ist sehr leicht löslich, und dadurch unterscheidet sich diese Säure von der verwandten Pikrinsäure.

Chrysanisylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \,.\, C_{14}H_4N_3O_{13}$. Die Lösung der Säure in starkem Alkohol wird mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, die Flüssigkeit dann einige Zeit gekocht und mit Was-

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] XXVII, p. 458. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 274. Pharm. Centralbl. 1849, S. 308. Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 406.

Digitized by Google

ser versetzt, wobei sich der unreine Aether als ein flockiger Niederschlag abscheidet; er wird abfiltrirt, mit etwas Ammoniak und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet, und aus siedendem Alkohol krystallisirt. Der Aether krystallisirt in durchscheinenden, glänzenden, schön goldgelben Blättchen, er löst sich nicht im Wasser, aber in Alkohol oder Aether, besonders in der Wärme, er schmilzt bei ungefähr 100° C.

Chrysanisylsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O \,.\, C_{14}H_4N_3O_{13}$. Die Säure wird in überschüssigem verdünnten Ammoniak gelöst und durch Abdampfen in der Wärme oder durch freiwilliges Verdampfen concentrirt. Das Salz krystallisirt in kleinen braunen Nadeln, schöner beim freiwilligen Verdampfen.

Chrysanisylsaures Silberoxyd: $AgO \,.\, C_{14}H_4N_3O_{13}$. Das Ammoniaksalz wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, der schön gelbe flockige Niederschlag mit Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet.

Die Lösung von chrysanisylsaurem Ammoniumoxyd giebt mit salpetersaurem Bleioxyd einen chromgelben, flockigen Niederschlag, mit Eisenoxydsalzen einen gelben, mit salpetersaurem Kobaltoxydul einen schwach grünlichgelben gelatinösen, mit Kupferoxydsalzen einen grüngelben gallertartigen, mit concentrirter Quecksilberchloridlösung einen rothgelben, mit Zinksalzen einen hellgelben Niederschlag.

Amidoanisylsäure: $HO \,.\, C_{16}H_6(NH_2)O_5$.

Anisaminsäure. Man erhält sie nach Zinin[1]) auf folgende Weise: Nitranisylsäure wird mit 8 Thln. 90procentigem, vorher mit Ammoniak gesättigtem Weingeist übergossen und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Sobald sich die Säure nach etwa 12-stündigem Stehen gelöst hat, kocht man die gelbe Flüssigkeit zur Verjagung des Schwefelammoniums, und verdampft darauf unter bisweiligem Zusatz von etwas Wasser, bis der Weingeist entfernt ist. Die wässerige Lösung enthält amidoanisylsaures Ammoniak, das man vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und mit Essigsäure zersetzt. Die Amidoanisylsäure scheidet sich in langen braunen Nadeln aus, die durch Behandeln der wässerigen Lösung mit Thierkohle farblos erhalten werden. Die Bildung der Säure ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{16}H_7(NO_4)O_6}_{\text{Nitranisylsäure}} + 6HS = 4HO + 6S + \underbrace{C_{16}H_7(NH_2)O_6}_{\text{Amidoanisylsäure.}}$$

Die Amidoanisylsäure löst sich in 800 Thln. siedendem und in viel mehr kaltem Wasser; die gesättigte Lösung reagirt indess deutlich sauer und hat einen süsslichsauren, unangenehmen Geschmack. In Aether ist sie schwer löslich, in Weingeist leicht löslich. Aus der siedend gesättigten wässerigen Lösung erhält man die Säure in zolllangen dünnen vierseitigen, stark glänzenden Prismen; aus der heiss gesättigten weingeistigen Lösung scheidet sie sich während des Erkaltens in kürzeren aber dickeren vierseitigen Prismen mit zuspitzenden octaëdrischen Flächen ab. Aus kochender Essigsäure und ziemlich starker Salzsäure krystallisirt sie unverändert; in heisser verdünnter Salpetersäure löst sie sich ebenfalls ohne merkliche Veränderung, aber

---

[1]) Petersb. Acad. Bullet. T. XII, p. 236. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 327.

Digitized by Google

nach längerem Kochen röthet sich die Lösung und scheidet dann beim Erkalten ein Gemenge von braunen Flocken und einem fast weissen pulverförmigen Körper ab. — Bei 140° C. bleibt die Säure unverändert, schmilzt bei 180° C. und erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Auf Platinblech erhitzt, verflüchtigt sie sich unter Entwickelung weisser, schwach riechender Dämpfe; bei vorsichtiger Destillation giebt sie ein krystallisirendes Zersetzungsproduct und hinterlässt einen geringen kohligen Rückstand.

Die Salze der Amidoanisylsäure sind mit Ausnahme des Silbersalzes nicht näher untersucht worden. Die Lösung der freien Säure wird durch Kalkwasser, Barytwasser und Silberlösung nicht gefällt. Das Ammoniaksalz ist leicht löslich und krystallisirt schwierig in quadratischen Tafeln; beim Kochen der concentrirten Lösung tritt partielle Zersetzung ein, es entweicht etwas Ammoniak und beim Erkalten scheidet sich freie Säure aus. Blei-, Cadmium- und Silbersalze fällen aus der Ammoniakverbindung weisse Niederschläge. Das amidoanisylsaure Silberoxyd: $AgO . C_{16}H_6(NH_2)O_5$, scheidet sich in dicken weissen Flocken ab, die in Wasser unlöslich, in Ammoniak und Säuren leicht löslich sind. Im trockenen Zustande wird es bei 120° C. nicht zersetzt, bräunt sich aber, wenn es mit Wasser erhitzt wird. *St.*

Anisylsäureanhydrid, Anissäureanhydrid, Anisylsäure, wasserfreie. Das Anhydrid, $C_{32}H_{14}O_{10} = \left.\begin{matrix}C_{16}H_7O_4\\C_{16}H_7O_4\end{matrix}\right\}O_2$, bildet sich bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf trockenes anissaures Natron; die Masse wird mit Wasser ausgewaschen, und der unlösliche Rückstand aus Aether umkrystallisirt. Die wasserfreie Anissäure krystallisirt in seidenartigen concentrisch gruppirten Nadeln, ist leicht löslich in Aether oder Alkohol, unlöslich in Wasser oder wässerigen Alkalien, sie schmilzt bei 99° C. und destillirt bei höherer Temperatur. Durch längeres Kochen mit Wasser oder wässerigen Alkalien wird sie in Anissäure umgewandelt (Pisani[1]). *Fe.*

Anisylsaure Salze. Die Anisylsäure sättigt 1 Atom Basis und giebt damit ziemlich beständige, zum Theil schön krystallisirende Salze. Sie löst sich in den wässerigen Lösungen der kaustischen Alkalien mit Leichtigkeit auf, und wird daraus durch Zusatz von Säuren vollständig wieder abgeschieden. Die unlöslichen, oder schwerlöslichen Verbindungen der Säure werden am besten durch doppelte Zersetzung aus dem Ammoniaksalze dargestellt. Um die Uebersicht zu erleichtern, werden wir in dem Folgenden zur Bezeichnung der Salze die empirische Formel der Anisylsäure: $HO . C_{16}H_7O_5$ in Anwendung bringen.

Anisylsaures Aethyloxyd, Anisinäther, $C_4H_5O . C_{16}H_7O_5$ bildet sich durch Sättigen einer Auflösung der Säure in etwa 6 Theilen absoluten Alkohols mit Salzsäuregas bei einer Temperatur von 60° C. Bei nachheriger Destillation der Flüssigkeit bis zur Trockne geht ein saures Destillat über, aus welchem Wasser den unreinen Anisinäther als eine schwere, darin untersinkende Flüssigkeit fällt. Er wird durch Waschen mit einer Lösung von verdünnten kohlensaurem Natron, darauf

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XLIV, p. 337; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 284.

Digitized by Google

mit heissem Wasser gereinigt, über Chlorcalcium getrocknet, und zuletzt über Bleioxyd destillirt. Er bildet alsdann ein farbloses, schweres, ölartiges Liquidum von angenehmem aromatischen Geschmack und einem dem Anisöl ähnlichen Geruch, ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich, siedet zwischen 250° und 255° C. In verschlossenen Gefässen erhält er sich unverändert; an der Luft wird er allmälig sauer. Durch Kochen mit Kalilauge wird er in Anisylsäure und Alkohol zerlegt. — Mit Ammoniak übergossen, verwandelt er sich nach einiger Zeit in Alkohol und Anisylamid, welches sich als fester krystallinischer Körper abscheidet. — Chlor und Brom wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur darauf ein, und erzeugen damit unter Entbindung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure chloranisylsaures und bromanisylsaures Aethyloxyd (s. d. bei Anisylsäure, Verwandlungen). — Rauchende Salpetersäure löst ihn unter Wärmeentwickelung auf, und verwandelt ihn in nitranisylsaures Aethyloxyd, welches sich auf Zusatz von Wasser in krystallinischen Flocken ausscheidet.

Anisylsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O . C_{16}H_7O_5$, krystallisirt beim Abdampfen der wässerigen Lösung in Würfeln (Cahours) oder in prismatischen Tafeln mit rhombischer Basis (Laurent). Es enthält kein Krystallwasser; verliert sein Ammoniak beim Erwärmen bis 99° C. im luftleeren Raume und lässt reine Anisylsäure zurück.

Anisylsaurer Baryt schlägt sich beim Vermischen der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbarium nicht sogleich, sondern erst nach einigen Minuten in schwer löslichen, rhombischen Blättchen nieder.

Anisylsaures Bleioxyd, $PbO . C_{16}H_7O_5 + HO$, setzt sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit essigsaurem Bleioxyd als weisser in kaltem Wasser unlöslicher, in heissem wenig löslicher Niederschlag ab, krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung in glänzend weissen Schuppen, welche bei 120° C. getrocknet noch 1 Aeq. Krystallwasser zurückhalten.

Anisylsaures Kali krystallisirt in rhombischen oder sechseckigen Tafeln; das Natronsalz in Nadeln.

Anisylsaures Methyloxyd, $C_2H_3O . C_{16}H_7O_5$, entsteht durch Destillation von 2 Thln. wasserfreiem Holzgeist, 1 Thl. krystallisirter Anisylsäure und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure, welche beim Zusammenmischen in der Kälte eine sehr intensive carminrothe Farbe annehmen. Durch gelindes Erwärmen geht zuerst Holzgeist, später anisylsaures Methyloxyd als schweres, bald fest werdendes Oel in die Vorlage über. Um es zu reinigen, wird es zuerst mit einer heissen Lösung von kohlensaurem Natron, nachher mit reinem Wasser gewaschen und zuletzt wiederholt aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Es bildet alsdann grosse weisse, glänzende Schuppen von angenehmem schwachem an Anisöl erinnernden Geruch und brennendem Geschmack, ist in Wasser, selbst kochendem, unlöslich, in Alkohol und Aether, besonders in heissem, sehr leicht löslich. Die Krystalle schmelzen nahe bei 27° C. und erstarren beim Erkalten wieder zu einer festen, weissen, krystallinischen Masse. In höherer Temperatur destillirt der Aether unverändert über. Mit Alkalien bildet er nicht wie das salicylsaure Methyloxyd salzartige Verbindungen; mit concentrirter Kalilauge erhitzt zerfällt er in Holzgeist und Anisylsäure; in Berührung mit Ammoniak verwandelt er sich in Holzgeist und Anisylamid.

Digitized by Google

Chlor und Brom wirken lebhaft auf den Aether ein und erzeugen damit Substitutionsproducte, chloranisylsaures und bromanisylsaures Methyloxyd (s. d. unten), worin 1 Aeq. Chlor oder Brom die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff einnehmen. — Rauchende Salpetersäure, in kleinen Antheilen hinzugefügt, bringt eine so lebhafte Reaction hervor, dass man das Gefäss abkühlen muss; das Product ist nitranisylsaures Methyloxyd.

Die übrigen Salze der Anisylsäure sind nicht näher untersucht. Die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes giebt auf Zusatz von Chlorstrontium erst nach einiger Zeit eine aus kleinen sechsseitigen, sehr glänzenden Blättchen bestehende Fällung. Chlorcalcium bewirkt in concentrirter Lösung sogleich, in verdünnter erst nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag. Schwefelsaure Magnesia bringt keine Fällung hervor. Das Silbersalz bildet einen in Nadeln krystallisirenden, in kochendem Wasser etwas löslichen, das Zink- und Quecksilberoxydulsalz einen weissen, das Kupfersalz einen bläulichweissen, das Eisenoxydsalz einen gelben aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag. *(H. K.) St.*

Anisylwasserstoff, *Hydryre d'Anisyle*, anisylige Säure, Anisaldehyd, Anisal. Oxydationsproduct des Anisalkohols und des Anisstearoptens; von Cahours[1]) entdeckt.

Formel: $C_{16}H_8O_4 = \left.\begin{matrix} C_{16}H_7O_4 \\ H \end{matrix}\right\} = C_2\left(C_{12}\left.\begin{matrix} H_4 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}O_2\right)\left.\begin{matrix} O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$.

Diese dem Salicylwasserstoff, Benzoylwasserstoff und dem Aldehyd der Acetylreihe correspondirende Verbindung entsteht neben Anisylsäure, wenn Anisstearopten mit verdünnter Salpetersäure erhitzt wird, und macht den Hauptbestandtheil des schweren rothen Oels aus, das sich stets zu Anfang der Operation bildet und zu Boden sinkt. Nach Cannizzaro und Bertagnini[2]) verfährt man zur Darstellung des Anisylwasserstoffs am besten auf folgende Weise: Anisöl wird mit dem dreifachen Volumen verdünnter Salpetersäure von 1,106 specif. Gewicht (= 14° Baumé) ungefähr eine Stunde lang in gelindem Sieden erhalten, das entstandene schwere ölförmige Product zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilösung gewaschen und destillirt. Das Destillat wird darauf mit einer warmen Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron von etwa 1,25 specif. Gewicht geschüttelt, wodurch eine krystallinische Verbindung des Salzes mit Anisylwasserstoff entsteht (s. unten), die man auf einem Trichter sammelt und nach dem Abtropfen der Flüssigkeit so lange mit Weingeist wäscht, bis sie vollkommen weiss ist, und der abfliessende Weingeist sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübt. Die Verbindung wird darauf in der möglichst kleinen Menge heissen Wassers aufgelöst und mit einem Ueberschuss einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali erhitzt, worauf sich der Anisylwasserstoff als aufschwimmende Schicht abscheidet, die abgenommen und von einem etwaigen Gehalt an eingeschlossener salzhaltiger Flüssigkeit durch Destillation gereinigt wird.

Aus dem Anisalkohol ($C_{16}H_{10}O_4$) entsteht der Anisylwasserstoff schon durch die schwächsten Oxydationsmittel. Setzt man ihn mit Pla-

---

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. XIV, p. 484; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LVI, S. 307. Journ. f. prakt. Chem., Bd. XXXVI, S. 422. — [2]) Il nuovo Cimento I, p. 99. Im Ausz.: Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XCVIII, S. 189.

tinschwarz gemengt der Einwirkung der Luft aus, so zeigt sich schon nach kurzer Zeit der Geruch des Anisylwasserstoffes; die Oxydation schreitet jedoch gar rasch weiter fort, indem sich Anisylsäure bildet.

Im reinen Zustande bildet der Anisylwasserstoff eine schwach gelbliche Flüssigkeit von 1,09 specif. Gewicht bei 20° C., deren Farbe mit der Zeit immer dunkler wird. Er besitzt einen aromatischen Geruch und brennenden Geschmack, siedet zwischen 253° bis 255° C., ist mit Weingeist und Aether in jedem Verhältniss mischbar, in Wasser nur wenig löslich, doch ertheilt er demselben seinen eigenthümlichen heuartigen Geruch. Auch concentrirte Schwefelsäure löst ihn auf und färbt sich damit dunkelroth; Wasser scheidet indess unveränderten Anisylwasserstoff wieder ab. — Der Luft ausgesetzt, nimmt er allmälig Sauerstoff auf, und verwandelt sich in Anisylsäure; weit rascher erfolgt diese Oxydation in Berührung mit Platinschwarz und beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Concentrirte Säure verwandelt ihn in Nitranisylsäure. — Brom entzieht ihm Wasserstoff und führt ihn unter Entwickelung von Bromwasserstoffgas in Anisylbromid (s. d.) über. Chlor wirkt in ähnlicher Weise darauf ein (s. Anisylchlorid). — Schmelzendes Kalihydrat verwandelt ihn unter Wasserstoffentwickelung in Anisylsäure (s. d.); weingeistige Kalilösung spaltet ihn in Anisylsäure und Anisalkohol (s. d.). — Phosphorsuperchlorid wirkt heftig darauf ein, es entwickelt sich viel Gas, und man erhält in der Vorlage eine geringe Menge einer Flüssigkeit, welche aus Phosphoroxychlorid und einem neutralen Oel von starkem terpentinartigen Geruch besteht; in der Retorte bleibt eine feste schwarze Masse zurück.

Der Anisylwasserstoff scheint sich nicht wie der Acetylwasserstoff (Acetaldehyd) mit Basen zu vereinigen; von Kalilauge wird er selbst bei grösserer Concentration in der Kälte nicht aufgenommen, und obwohl bei anhaltendem Kochen allmälig Auflösung erfolgt, so scheint dieselbe doch nur von der Oxydation zu Anisylsäure herzurühren. Dagegen verwandelt der Anisylwasserstoff sich durch Einwirkung von Ammoniak in ein Hydramid, ähnlich wie Benzoylwasserstoff, welches dann beim Erhitzen in eine Base das Anisin (s. S. 33) übergeht. Mit allen übrigen Aldehyden hat der Anisylwasserstoff auch die Eigenschaft gemein, sich mit zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen zu vereinigen; bis jetzt ist nur die Verbindung von Anisylwasserstoff mit zweifach-schwefligsaurem Natron von Bertagnini[1]) analysirt worden; die Zusammensetzung derselben ist: $NaO \,.\, 2SO_2 + C_{16}H_8O_4 + HO$. Schüttelt man Anisylwasserstoff mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron von ungefähr 1,25 specif. Gewicht, so erhält man eine butterähnliche Masse, die alsbald deutlich krystallinisch wird. Durch Filtration, Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist oder warmem Wasser, dem man etwas zweifach-schwefligsaures Natron zusetzt, wird die Verbindung in zarten weissen, sehr glänzenden Blättchen erhalten. Die reine Verbindung löst sich schon in kaltem Wasser, scheidet sich aber auf Zusatz von zweifach-schwefligsaurem Natron fast vollständig wieder ab. Wird die wässerige Lösung ohne Zusatz des letzteren Salzes erwärmt, so zersetzt sie sich unter Trübung und Abscheidung von Anisylwasserstoff, während schweflige Säure entweicht. Durch Zu-

[1]) Annali dell' Universita Toskana, Tomo III. Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXV, S. 268.

Digitized by Google

satz von Säuren oder Alkalien wird der Anisylwasserstoff vollständig aus der Lösung abgeschieden, indem in beiden Fällen das zweifach-schwefligsaure Salz, mit welchem der Anisylwasserstoff verbunden war, zerstört wird.

Die entsprechenden Kali- und Ammoniakverbindungen werden in gleicher Weise wie das Natronsalz erhalten, und sind diesem in jeder Beziehung ähnlich.

Anishydramid,

das Product der Einwirkung von Ammoniak auf Anisylwasserstoff ist von Cahours [1]) entdeckt und untersucht, seine empirische Formel ist: $C_{48}H_{24}N_2O_6$. Seine Bildung aus den Elementen des Anisylwasserstoffs und des Ammoniaks lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{3 \cdot C_{16}H_8O_4}_{\text{Anisylwasserstoff}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{48}H_{24}N_2O_6}_{\text{Anishydramid}} + 6HO.$$

Das hinsichtlich seiner Bildungsweise und Zusammensetzung dem Hydrobenzamid und dem sogenannten Salicylimid correspondirende Anishydramid wird dargestellt, indem man Anisylwasserstoff mit dem fünffachen Volumen einer gesättigten, wässerigen Ammoniaklösung übergiesst und damit in einem verschlossenen Gefässe sich überlässt. Nach einiger Zeit sieht man stark glänzende Krystalle sich darin absetzen, welche sich allmälig vermehren, bis nach einigen Wochen das Oel gänzlich in eine feste krystallinische Masse verwandelt ist. Dieselbe wird, um noch etwas beigemengten, unzersetzten Anisylwasserstoff zu entfernen, zwischen Fliesspapier gepresst und getrocknet. Das Anishydramid bleibt alsdann in schneeweissen Krystallen rein zurück, welche aus harten, leicht zu pulvernden Prismen bestehen. Es besitzt meist einen schwachen Geruch, den man nur sehr schwer entfernen kann, ist in Wasser unlöslich, löslich in kochendem Alkohol, Aether und gelinde erwärmter concentrirter Salzsäure, und setzt sich daraus beim Erkalten krystallinisch wieder ab. Es schmilzt bei ungefähr 120° C. und verwandelt sich beim Erhitzen auf 165° bis 170° C. in eine organische Base, Anisin (s. d.).

Wie die Elemente jener Verbindung geordnet sind, lässt sich gegenwärtig eben so wenig mit einiger Sicherheit angeben, als wir eine auch nur einigermaassen wahrscheinliche Hypothese über die chemische Constitution des Hydrobenzamids und Salicylimids aufzustellen im Stande sind. Auch über ihre chemische Natur befinden wir uns gänzlich im Unklaren. Wir begegnen hier, wie so häufig in der organischen Chemie einer Verdreifachung eines Atomcomplexes, ohne uns von dem inneren Vorgange Rechenschaft geben zu können.

Erhitzt man Anishydramid etwa 2 Stunden lang auf 165° bis 170° C., so verwandelt es sich unter Beibehaltung des Ansehens und ohne Aenderung der Zusammensetzung in eine organische Base, das

Anisin,

von Bertagnini [2]) entdeckt, dessen empirische Formel $C_{48}H_{24}N_2O_6$ ist; die rationelle Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt. Um es zu rei-

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XIV, p. 483. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 309. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd LXXXVIII, S. 127.

Digitized by Google

nigen, löst man es in siedendem Weingeist, versetzt mit Salzsäure und trennt das während des Erkaltens sich abscheidende Salz von der Mutterlauge. Durch Zersetzung desselben mit Kali oder Ammoniak und Krystallisation des abgeschiedenen Anisins aus weingeistiger Lösung erhält man es in durchsichtigen Prismen. Es ist in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich, wenig löslich in Aether, leicht löslich in Weingeist. Die Lösungen schmecken bitter und reagiren stark alkalisch.

Das chlorwasserstoffsaure Anisin, $C_{48}H_{24}N_2O_6 . HCl$, krystallisirt in weissen stark glänzenden Nadeln, die sich in Wasser wenig, in Weingeist leicht lösen. Bei 100° C. getrocknet, hat es die obige Zusammensetzung, im lufttrockenen Zustande soll es $2^1/_2$ Aeq. Wasser enthalten. — Mit Platinchlorid bildet das chlorwasserstoffsaure Anisin ein in blass orangerothen Blättern krystallisirendes Doppelsalz von der Zusammensetzung $C_{48}H_{24}N_2O_6 . HCl + PtCl_2$. Es ist in Weingeist schwer löslich. *St.*

Anitrohumin } **Anitrohuminsäure** } hat Hermann[1]) stickstofffreie Humussubstanzen genannt, welche, nach ihm, besonders durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker bei Abschluss der Luft entstehen, und für welche er die von Malaguti gegebene Zusammensetzung $C_{30}H_{15}O_{15}$ annimmt (s. Humus).

Anitrokrensäure, ($C_{15}H_{12}O_{14}$) }
Anitrooxykrensäure, ($C_{12}H_8O_6$?) }
Anitrosatzsäure, ($C_{30}H_{12}O_{12}$) }
nennt Hermann verschiedene stickstofffreie Bestandtheile des Humus, für welche er die beigefügten Formeln giebt (s. Humus).

Ankerit. Ein zum Dolomit gehörendes Mineral, bestehend aus gleichen Atomen kohlensauren Kalks und kohlensaurer Magnesia, welche letztere zum Theil ersetzt ist durch kohlensaures Eisenoxydul und kohlensaures Manganoxydul (s. Dolomit). Lässt sich, nach Berthier[2]), mit kohlensaurem Natron zu einer krystallinischen Verbindung zusammenschmelzen. *P.*

Anlassen (*recoquere; recuire; recuit; tempering, letting down*). Viele Metalle oder Metalllegirungen, welche durch Hämmern, Walzen u. dergl. oder durch rasches Abkühlen hart und spröde geworden sind, verlieren durch Erhitzen bis zu einer passenden Temperatur und langsames Abkühlen, das „Anlassen", einen Theil der Härte und Sprödigkeit. Das Anlassen kommt besonders beim gehärteten Stahl (s. d. Art.) in Anwendung, wo es den Zweck hat, ihm so viel Sprödigkeit zu nehmen, dass er zu Schneidwerkzeugen, Sägen u. dergl. dienen könne. Auch Kupfer, Silber, Gold und andere Metalle müssen beim Aushämmern und Auswalzen, wenn sie nicht Risse bekommen sollen, wiederholt erhitzt werden; diese Metalle werden hierbei stärker als der Stahl bis zur dunklen Rothglühhitze erhitzt, man nennt diese Operation hierbei deshalb gewöhnlich das Ausglühen. Auch das langsame Abkühlen des Glases in den stark erhitzten Kühlöfen (s. Glas) ist eine Art Anlassen, indem dadurch dem Glase auch eine gewisse Elasticität ertheilt, und die

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXII, S. 65; Bd. XXIII, S. 375; Bd. XXV S. 189. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XIV, S. 103.

Digitized by Google

allzugrosse Neigung zu zerspringen, wie sie z. B. schlecht gekühltes Glas oder die Bologneser Flaschen haben, genommen wird. *Fe.*

Anlaufen nennt man die Erscheinung, wenn ein Metall seine ursprünglich blanke Oberfläche verliert und sich mit einem dünnen Ueberzug bedeckt, und dadurch der Metallglanz mehr oder weniger abnimmt; so laufen die meisten Metalle besonders an feuchter Luft durch allmälige Oxydation an, das Silber läuft an in einer Atmosphäre, welche Schwefelwasserstoff enthält, durch Bildung einer Schicht von Schwefelsilber. Das Anlaufen zeigt sich besonders beim Anlassen (s. d.) des Stahls an der Luft, und zwar zeigt sich hier in Folge der oberflächlichen Oxydation eine gelbliche, röthliche oder bläulich gefärbte Oxydschicht, es treten die sogenannten Anlauffarben auf (s. Stahl), die aber nur in Folge von Oxydation sich bilden, und daher nicht erscheinen beim Erhitzen des Metalls in einem sauerstofffreien Gase. Die Farben entstehen hier durch die verschiedene Dicke der Oxydschicht in Folge einer Interferenz des Lichtes, in gleicher Weise wie solche Farben bei reinem Arsen, das kurze Zeit der Luft ausgesetzt war, bei abgestandenen Fenstergläsern in Ställen u. dergl., dann bei Seifenblasen u. s. w. sich zeigen. *Fe.*

Anode (aus ἀνα, aufwärts und ὁδος, der Weg vom Sonnenaufgang). Eine von Faraday eingeführte jetzt sehr gebräuchliche Bezeichnung für diejenige Elektrode, welche sich an der östlichen Seite der elektrolytischen Flüssigkeit befindet, wenn man sich den elektrischen Strom, nach der gewöhnlichen Terminologie, von Osten nach Westen durch den Elektrolyten gehend denkt. An der Anode treten daher bei der elektrolytischen Zerlegung der Oxyde Sauerstoff, bei Zersetzung der Chloride Chlor, der Sulfide Schwefel, der Salze Säuren u. s. w., überhaupt die elektronegativen Bestandtheile der zerlegten Verbindungen auf; wir können daher den Ausdruck in gewisser Beziehung als gleichbedeutend mit positivem Pol nehmen (s. Elektrolyse und Elektrolyt). *Fe.*

Anorthit, ein zuerst von G. Rose als eigenthümliche Species erkanntes Mineral der Feldspathfamilie. Seine chemische Stellung in dieser Familie findet man in dem Artikel Oligoklas (erste Aufl. des Handwörterbuchs) näher angegeben. *Th. S.*

Anotto. Wenig gebräuchliches Synonym für Orlean (s. erste Aufl. Bd. V, S. 739).

Anoxoluin [1]). Nach Leconte und Goumoens sind im Fibrin, im Muskelfaserstoff, dem Albumin, Vitellin, Globulin und Caseïn zwei verschiedenartige Stoffe enthalten, von denen der eine sich in Essigsäurehydrat (Eisessig) löst, während der andere darin unlöslich ist; den ersteren nennen sie Oxoluin, den in Essigsäure unlöslichen Bestandtheil Anoxoluin; im Fibrin und in der Muskelfaser soll das Anoxoluin sich auch durch seine faserige Beschaffenheit von dem körnigen Oxoluin mittelst des Mikroskops unterscheiden lassen. Weiter ist das Anoxoluin charakterisirt dadurch, dass es sich in verdünnter

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXVI, p. 834. Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. Bd. III, S. 40.

Digitized by Google

Schwefelsäure mit röthlicher Farbe löst, während das Oxoluin sich nur wenig und mit gelblicher Farbe löst; durch salpetersaures Quecksilberoxyd-Oxydul wird das erste carminroth gefärbt; das zweite nur hell rosenroth; Chromsäure löst das erste bei 100° C. mit rothbrauner Färbung, wirkt aber auf Oxoluin nicht ein; Salzsäure löst jenes in der Wärme leicht und mit violetter Farbe, das letztere aber nur wenig und mit gelblicher Farbe; eine siedend gesättigte Weinsäurelösung löst das Anoxoluin leicht auf, das Oxoluin nicht. *Fe.*

Anoxydische Körper nennt H. Rose solche anorganische Körper, wie Phosphor u. a., welche er in den Pflanzen als ganz desoxydirt enthalten annimmt.

Anquicken s. Amalgam u. Amalgamation.

Anschiessen, d. i. das langsame Abscheiden von Krystallen aus Flüssigkeiten, s. Krystallisiren.

Antalogen. Ein von Schweigger vorgeschlagener, aber nicht angenommener Name für das Jod, weil es gegen Chlor (Halogen) sich positiv verhält. *P.*

Anthemis arvensis, Ackerkamille. Die blühende Pflanze enthält im trockenen Zustande 9,7 Proc. Asche, welche in 100 Thln. besteht aus: 30,6 Kali; 7,1 Chlorkalium; 16,0 Kalk; 3,7 Magnesia; 4,8 phosphorsaurem Eisenoxyd; 9,9 Phosphorsäure; 4,6 Schwefelsäure; 14,3 Kohlensäure; 6,8 Kieselsäure [1]).

Anthokirrin. Riegel [3]) hat die gelben Blumen von *Antirrhinum linaria L.* oder *Linaria vulgaris B.* untersucht, indem er die Menge Zucker, Schleim, Chlorophyll u. s. w. bestimmte. Dabei hat er dann den gelben Farbestoff der Blüthen wahrscheinlich noch unrein abgeschieden, jedenfalls sehr unvollständig untersucht; diesen Farbestoff nun nennt er Anthokirrin, richtiger wäre der Name Antirrhin, wenn nicht der Körper, wie es scheint, mehr saure als basische Eigenschaften besitzt; doch ist es am besten, eine passendere Benennung bis zu seiner näheren Kenntniss auszusetzen. Um ihn darzustellen, werden die Blumen in der Wärme mit Alkohol ausgezogen, das beim Abdampfen bleibende Extract mit kaltem Wasser behandelt, und der darin unlösliche Theil in Alkohol gelöst; das durch Abdampfen erhaltene Extract mit Aether digerirt, bei dessen Verdampfen dann endlich der Farbestoff in krystallinischen Wärzchen sich absetzt.

Nach einer anderen Darstellungsmethode wird das Alkoholextract in heissem Wasser gelöst und dann Kalkwasser zugesetzt, so lange sich ein rother Niederschlag bildet, der mit Essigsäure versetzt und nach dem Abdampfen mit Alkohol behandelt wird; die Lösung wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat abgedampft und mit Aether ausgezogen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird das sogenannte Anthokirrin in blassgelben geruch- und geschmacklosen warzenförmigen Krystallen erhalten; diese lösen sich schwierig in Wasser, leichter in Alkohol, Aether oder äthe-

---

[1]) Rüling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 122. — [2]) Jahrb. f. prakt Chem. 1853, Bd. XXVII, S. 16, 74 u. 129. — [3]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. V (1842), S. 148. Pharm. Centralbl. 1843, S. 454.

Digitized by Google

rischen Lösungen. Beim Erhitzen schmilzt der Farbestoff leicht, und sublimirt, wie es scheint, unzersetzt. Die reinen fixen Alkalien lösen es mit rother, Ammoniak und kohlensaure Alkalien mit dunkelgelber Farbe, diese Lösungen werden durch Säuren gelb gefällt. Es löst sich in den Mineralsäuren mit rother Farbe, die Flüssigkeiten färben sich beim Stehen gelb. Die concentrirte wässerige Lösung wird durch essigsaures Blei gelbroth, durch Kupfersalze grüngelb, durch Zinnchlorür pomeranzengelb gefällt. Mit Thonerdehydrat bildet es einen blassgelben Lack.

Die Blüthen der Linaria werden wohl zuweilen zum Gelbfärben angewendet, die damit gefärbten Zeuge sind hellgelb, werden an der Luft aber schmutzig gelb. *Fe.*

Anthokyan s. Blau der Blumenblätter.

Antholeucin s. Weiss der Blumenblätter.

Anthophyllit, ein zur Amphibol-Familie gehöriges Mineral (s. Hornblende).

Anthosiderit. Feinfaseriges, in blumigstrahligen Aggregaten vorkommendes Mineral, nach Schnedermann's Analyse von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 . 3SiO_3 + HO$. Ockergelb bis gelblichbraun. Findet sich zu Antonio Pereira in Minas Geraes, Brasilien. *Th. S.*

Anthoxanthin s. Gelb der Blumenblätter, erste Aufl. Bd. III, S. 427.

Anthoxanthum odoratum. Way [1]) hat die Zusammensetzung des gegen Ende Mai (1849) gesammelten aromatischen Futtergrases ermittelt; 100 Theile frisches Kraut enthalten:

2,0	Proc.	Proteinsubstanzen,
0,7	„	Fette,
8,5	„	Zucker, Stärkmehl u. s. w.,
7,2	„	Holzfaser,
1,2	„	Asche,
80,4	„	Wasser.

Fe.

Anthracen, Anthracin, syn. mit **Paranaphtalin** (s. erste Aufl. Bd. VI, S. 87).

Anthracit; Kohlenblende. (Anthracite; Blind-Coal). Während wir die fossilen Pflanzenreste der Flötzformation als Steinkohle finden, treten die Pflanzenreste der Uebergangsformation als Anthracit auf. Derselbe ist daher gewissermaassen als älteste Steinkohle zu betrachten. Scharfe Grenzen oder Unterscheidungsmerkmale zwischen Anthracit und Steinkohle existiren nicht, obwohl beide Gebilde in ihren Extremen erheblich von einander verschieden sind.

In chemischer Hinsicht pflegt man anzunehmen, dass die Anthracite 90 bis 98 Proc., die Steinkohlen dagegen unter 90 Proc. Kohlenstoff enthalten. Aber auch in geognostischer Beziehung lassen sich die Anthracite — wenn zugleich ihre chemische Zusammensetzung berück-

---

[1]) Journ. Royal. Agric. Soc. of Engl. T. XIV, p. 171; Pharm. Centralbl. 1853. S. 562.

Digitized by Google

sichtigt wird — nicht scharf von den Steinkohlen sondern; denn selbst innerhalb der Flötzformation kommen — in chemischer Beziehung — Anthracite vor. Diese wurden wahrscheinlich durch Einwirkung von Eruptivgesteinen auf Steinkohlen gebildet.

Der am meisten charakteristische, d. h. kohlenstoffreichste und daher von gewöhnlicher Steinkohle am meisten verschiedene Anthracit bildet amorphe, eisenschwarze bis graulichschwarze, spröde Massen von starkem metallartigen Glanz, muschligem Bruch, einem specif. Gewicht bis gegen 1,7 und einem Härtegrade zwischen Gyps und Kalkspath, Strich graulichschwarz. Er verbrennt weit schwieriger als Steinkohle und bedarf, wenn er zu hüttenmännischen Processen angewendet wird, wie z. B. in Schottland, England und Nordamerika, einer stark gepressten Gebläseluft, giebt alsdann aber, wegen seines hohen Kohlenstoffgehaltes, einen höheren pyrometrischen Wärme-Effect als Steinkohle. *Th. S.*

Anthracokali, von ἄνθραξ, (Steinkohle) und Kali, ein von Polga gegen Flechten empfohlenes Heilmittel. Es wird dargestellt, indem man 7 Unzen geschmolzenes Aetzkali über dem Feuer mit 5 Unzen höchst fein gepulverter Steinkohle zusammenreibt, dann vom Feuer nimmt und das Reiben noch so lange fortsetzt, bis man ein gleichförmiges, schwarzes Pulver erhalten hat, welches in trockenen, wohl verstopften Gläsern aufzubewahren ist. Dies ist das *Anthracokali simplex*. Geschwefeltes Anthracokali (*A. sulphuratum*) erhält man, wenn dem Steinkohlenpulver zuvor $^1/_2$ Unze Schwefelblumen zugesetzt ist.

Nach Wittstein soll man nicht Steinkohle, sondern Braunkohle nehmen und die geschmolzene Masse in einem eisernen Löffel so lange heiss erhalten, bis kein Aufblähen mehr stattfindet. Ein solches Präparat stellt ein sammtschwarzes, abfärbendes, bituminös riechendes Pulver dar, das an der Luft Feuchtigkeit anzieht, stark alkalisch reagirt und zugleich laugenhaft und russartig schmeckt. Es löst sich in Wasser grösstentheils mit tiefbrauner Farbe auf. Die Lösung enthält humussaures Kali, gebildet aus dem Bitumen der Braunkohle, ausserdem Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure und Thonerde, die durch das schmelzende Kali aus der Braunkohle aufgenommen wurden. Zusatz von Säuren bewirkt einen Niederschlag von Humussäure und die Entwickelung eines bituminösen Geruchs. Das *Anthracokali sulphuratum* enthält überdies eine gewisse Menge Einfach-Schwefelkalium. *Wp.*

Anthracolith, Anthraconit, ein durch Kohle und Bitumen schwarz oder schwärzlichbraun gefärbter Kalkspath oder Kalkstein, besonders in einigen Alaunschiefern und ähnlichen, mit fossilen Pflanzen- und Thierresten imprägnirten Gesteinen auftretend. So zu Andreasberg am Harze, Christiania in Norwegen, Andrarum in Schonen u. s. w. Wenn das Bitumen im Anthraconit überhand nimmt, entsteht daraus der sogenannte Stinkstein, welcher beim Reiben und Ritzen einen eignen, an faule Thierreste erinnernden Geruch von sich giebt. *Th. S.*

Anthracometer, Kohlensäuremesser, nannte A. v. Humboldt ein von ihm [1]) beschriebenes Instrument, welches zur

[1]) Gilbert's Annal. Bd. III, S. 77

Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft dienen sollte, und aus einer getheilten und unten gekrümmten Glasröhre besteht mit einer daran sitzenden Kugel, in welcher die Kohlensäure durch Kalkwasser oder Kalilauge absorbirt wird. Dieser Apparat ist jetzt nicht mehr gebräuchlich da wir andere haben (s. Analyse, volumetrische für Gase). *(P.) Fe.*

Anthraconit s. Anthracolith.

Anthracoxen hat Reuss [1]) ein fossiles Harz genannt, welches sich in $2^1/_2$ Zoll mächtigen, oft ziemlich ausgedehnten Schichten zwischen den einzelnen Lagen der Steinkohle bei Braudeisl bei Schlau in Böhmen findet. Das Harz ist von Laurent untersucht; es ist bräunlich-schwarz, in dünnen Schichten mit hyacinthrother Farbe durchscheinend; an der Oberfläche glänzend, mit kleinmuschligem Bruch, es ist spröde, und giebt ein gelblichbraunes Pulver; es schmilzt beim Erhitzen unter starkem Aufblähen; angezündet verbrennt es mit nicht unangenehmem Geruch, und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle, welche Eisenoxyd, Kalk, Schwefelsäure und Kieselsäure enthält.

Das Harz scheint ein Gemenge von mehreren Substanzen zu sein; mit Aether digerirt löst es sich zum Theil auf, während ein schwarzer unlöslicher Rückstand bleibt; dieser enthält neben Aschenbestandtheilen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in solchem Verhältniss, dass sich die Zusammensetzung durch die Formel $C_{80}H_{38}O_{15}$ ausdrücken lässt.

Die braune ätherische Lösung des Harzes scheidet, nachdem der Aether grösstentheils abdestillirt ist, ein braunes Pulver ab, welches nach dem Abfiltriren und Trocknen über Schwefelsäure ein braunes Pulver, $C_{80}H_{51}O_7$, giebt.

An der Luft liegend nimmt dieses letztere Harz nach und nach Sauerstoff auf, und wird dann in Folge der Oxydation zum Theil in Alkohol löslich; die weingeistige Lösung mit essigsaurem Kupferoxyd und Ammoniak gefällt, gab einen flockigen Niederschlag, der (neben 3,6 Proc. Kupferoxyd) ein Harz enthält, dessen Zusammensetzung nahezu der Formel $C_{80}H_{56}O_{13}$ entspricht.

Der hier bei der Lösung in Alkohol bleibende Rückstand hat die Zusammensetzung $C_{80}H_{50}O_8$; dieser Theil müsste aber am meisten Sauerstoff aufgenommen haben. *Fe.*

Anthranilsäure s. Carbanilsäure unter Anilin (Bd. I).

Anthrazothionsäure, veraltetes Synonym für Rhodanwasserstoffsäure oder Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Anthropin, Anthropinsäure [2]). Heintz erhielt bei Untersuchung des Menschenfettes neben der Stearinsäure eine in grossen Blättern krystallisirende Fettsäure, welche er Anthropinsäure nannte, und die im Menschenfett dann als das Glycerid, als Anthropin, enthalten sein musste. Er gab an, dass diese eigenthümliche

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 428. — [2]) Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LXXXIV, S. 238; Bd. LXXXVII, S. 553. Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 447; 1852, S. 517.

Digitized by Google

Säure die Formel $HO.C_{34}H_{31}O_3$ habe, und ihr Schmelzpunkt bei 56,2° C. liege. Aus späteren Versuchen, diese Säure aus Hammelfett darzustellen, schloss Heintz, dass seine Anthropinsäure ein Gemenge sei von Stearinsäure mit Margarinsäure, oder vielmehr aus Stearinsäure und Palmitinsäure, da nach dem weiteren Verfolg der Untersuchung Heintz auch die Margarinsäure als ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure ansieht. Die sogenannte Anthropinsäure konnte durch Umkrystallisiren aus Alkohol wie durch fractionirte Fällung mit essigsaurem Baryt in Stearinsäure und Palmitinsäure getrennt werden; und durch Zusammenschmelzen von 3 Proc. Stearinsäure mit 5 bis 6 Proc. Margarinsäure oder mit 4,5 Proc. Palmitinsäure ward eine wie die Anthropinsäure in breiten Blättern krystallisirende und bei 56,2° C. schmelzende Säure erhalten. *Fe.*

Anthropinsäure s. Anthropin.

Antiarharz. Von Pelletier und Caventou [1]) im *Upas antiar*, dem Safte des Upas-Baumes (*Antiaris toxicaria*) entdeckt, dessen sich die Eingebornen des indischen Archipelagus zum Vergiften ihrer Pfeile bedienen. Von Mulder [2]) näher untersucht. Formel: $C_{16}H_{12}O$.

Aus dem trockenen Safte des Upas-Baumes wird es mit Aether, auch mit kochendem Alkohol ausgezogen, aus welchem letzteren es sich beim Erkalten, gemengt mit Wachs, in weissen Flocken niederschlägt. Durch Auskochen mit Wasser, auf dem das geschmolzene Wachs als eine Oelschicht sich abscheidet, und nochmaliges Auflösen in heissem Alkohol gereinigt, setzt es sich während der Abkühlung in schneeweissen Flocken ab, man erhält, nach Mulder, von 100 Upas etwa 20 Thle. Harz. — Das Antiarharz hat keinen Geruch, bei 20° C. ein specif. Gewicht von 1,032; es kann zu feinem Pulver gerieben werden und ist bröckelig und glasartig von Bruch; zwischen den Fingern gehalten, klebt es. Es schmilzt bei 60° C., lässt sich in lange Fäden ziehen und giebt beim Erkalten eine helle, durchscheinende, farblose Masse; bei 225° C. ändert es noch nicht seine Farbe. In Wasser ist es unlöslich, schmilzt in demselben bei 80° C. zu einer zähen farblosen Flüssigkeit. Alkohol löst bei 20° C. $^1/_{325}$ Thl., bei Siedehitze $^1/_{44}$ Thl., Aether bei 20° C. $^2/_3$ Thl.; in flüchtigen Oelen ist es ebenfalls löslich; diese Lösungen röthen Lackmus nicht. Bei gewöhnlicher Temperatur löst concentrirte Schwefelsäure es mit gelber, beim Erwärmen unter Zersetzung mit schwarzer Farbe auf. Durch Salpetersäure wird es gelb, durch Salzsäure nicht verändert, nur eine geringe Menge wird dabei aufgelöst. Es absorbirt weder trockenes Salzsäure-, noch trockenes Ammoniakgas merkbar. In schwacher Kalilauge vertheilt es sich beim gelinden Erwärmen in lange Fäden, und bildet damit beim Kochen eine Emulsion; starke Kalilauge löst nur wenig davon. — Eine alkoholische Lösung von Bleizucker fällt die alkoholische Lösung des Antiarharzes nicht, aber auf Zusatz von Wasser bildet sich ein flockiger Niederschlag. Sammelt man diesen auf einem Filter, wäscht ihn aus und trocknet über Schwefelsäure, so erhält man eine pflasterartige Masse, die beim Erwärmen weich wird und in 100 Thln. aus 23,44 Bleioxyd und

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. T. XXVI, p. 57. — [2]) Natuur en Scheikundig Archief. Deel 5, Stuk 2. 1837. Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XLIV. p. 419. Journ. f. prakt Chem. Bd. XV, S. 422.

Digitized by Google

76,56 Harz besteht. Mulder glaubt, dass in demselben 3 At. Harz mit 1 At. Bleioxyd verbunden sind; das aus dieser Verbindung gefundene Atomgewicht 360 muss also durch 3 dividirt werden, um das richtige zu erhalten, welches dann 120 ist und gut mit dem aus der Formel $C_{16}H_{12}O_8$ berechneten, 116, übereinstimmt.

Dieses Harz besitzt nicht die giftigen Wirkungen des Upas; 4 Milligramm des Harzes in die Wunde eines Kaninchens gebracht, zeigten keine nachtheilige Wirkung. (*Lp.*) *Fe.*

Antiarin[1]). Der wirksame, höchst giftige Bestandtheil des *Upas antiar*; er ist, nach Mulder, stickstofffrei, und seine Formel ist, nach ihm, $C_{14}H_{10}O_5 + 2HO$. Der Körper war schon von Pelletier und Caventou neben dem Antiarharz als der Bestandtheil des *Upas antiar* nachgewiesen; er wurde aber von Mulder zuerst näher untersucht. Dem Antiarin sind die giftigen Eigenschaften des *Upas antiar* zuzuschreiben, welches 3,5 Proc. davon enthält. Zur Darstellung dieses Körpers wird das Upas mit kochendem Alkohol zu wiederholten Malen ausgezogen, der Alkohol, nachdem sich beim Erkalten das Antiarharz ausgeschieden hat, verdampft und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, welches nach dem Verdunsten kleine, schon ziemlich weisse Krystalle von Antiarin absetzt, die jedoch bei nochmaligem Auflösen in kochendem Wasser und Filtriren zu schönen silberweissen, glänzenden Krystallblättchen erstarren, ähnlich denen des äpfelsauren Bleioxyds. — Es ist ohne Geruch, specifisch schwerer als Wasser, verliert an der Luft weder seinen Glanz, noch zieht es Feuchtigkeit an. Bei 22°,5 bedarf es 254 Thle. Wasser, 70 Thle. Alkohol, 2792 Thle. Aether, bei Siedhitze 27,4 Thle. Wasser zur Lösung, welche weder sauer noch alkalisch reagirt. Von verdünnten Säuren wird es aufgelöst; von concentrirter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur braun gefärbt und zersetzt, dagegen lösen es concentrirte Salzsäure oder Salpetersäure ohne Veränderung; auch durch verdünnte Kalilauge oder Ammoniak wird es aufgelöst. Bis 220° C. erhitzt, schmilzt es zu einer hellen, durchscheinenden Flüssigkeit und giebt nach der Abkühlung eine glasartige, feste Substanz; bei 240° C. wird es braun, sublimirt nicht, sondern giebt sauer reagirende Dämpfe.

Das krystallisirte Antiarin enthält 2 At. Wasser, die bei 112° C. entweichen, ohne dass dadurch der Glanz oder das Ansehen der Krystalle verändert wird. Es enthält keinen Stickstoff, wie die eigentlichen Alkaloïde; auch wird es, nach Mulder's Angabe, durch Galläpfeltinctur nicht gefällt, während Pelletier und Caventou anführen, dass es damit einen in kochendem Alkohol löslichen Niederschlag gebe, was vielleicht von Unreinigkeiten bedingt war, da sie die Substanz nicht so rein gehabt zu haben scheinen, wie Mulder. Mit Säuren konnte das Antiarin nicht verbunden werden, auch in trockenem Chlorwasserstoffgas nahm es in der Wärme wenigstens nicht an Gewicht zu. Man kann daher dem Antiarin keine basischen Eigenschaften zuschreiben. Es verbindet sich aber auch nicht mit Alkalien, und nimmt auch in trockenem Ammoniakgas nicht an Gewicht zu.

Das Antiarin scheint absolut giftig und tödtlich zu sein. Die geringste Menge in eine Wunde gebracht, hat fast jedes Mal nach länge-

---

[1]) Literatur s. bei Antiarharz.

Digitized by Google

rer oder kürzerer Zeit den Tod zur Folge. 2 Milligrm. bei einem Kaninchen in eine Wunde am Schenkel gebracht, hatten den Tod zur Folge. Dennoch ist es nicht giftiger, als das Upas selbst, welches daher rührt, dass das an und für sich schwer lösliche Antiarin sich in Zucker und Extract, mit welchen es im Upas verbunden vorkommt, leicht löst. Seine giftige Wirkung scheint durch Zusatz von etwas Zucker, was seine Löslichkeit erhöht, und dadurch, dass man einen Tropfen Wasser in die Wunde bringt, beschleunigt zu werden. *(Lp.) Fe.*

Antichlor. Mit diesem Namen hat man in neuerer Zeit sehr verschiedene Stoffe belegt, welche vorgeschlagen sind, um das nach dem Bleichen von Papier, Baumwolle und dergl. von diesen Materialien hartnäckig zurückgehaltene freie Chlor zu entfernen oder wenigstens in eine unschädliche, leicht auszuwaschende Verbindung überzuführen.

Zuerst wurde neutrales schwefligsaures Natron dazu vorgeschlagen [1]) und im krystallisirten Zustande in den Handel gebracht, später unter dem Namen wasserfreies Antichlor, als trockenes Pulver, wie man es erhält, wenn trockenes kohlensaures Natron in dünnen Lagen der Einwirkung von schwefligsaurem Gase ausgesetzt wird. Es scheint, dass statt dieses Präparats bisweilen die zur Trockne verdampfte, oft nur 3 bis 4 Procent schwefligsaures Natron enthaltende Mutterlauge, von der Sodabereitung aus Kochsalz herrührend, verkauft ist.

Später wurde unterschwefligsaures Natron empfohlen, und da es zu diesem Zweck nicht ganz rein zu sein braucht, empfiehlt Anthon [2]), es durch längeres aber schwaches Glühen eines Gemenges von 4 Thln. trockenem schwefelsaurem Natron mit 1 bis $1^1/_4$ Thle. Holzkohlenpulver darzustellen. Die Masse darf nicht geschmolzen, sondern muss nur zusammengesintert sein; sie wird mit $^1/_4$ ihres Gewichtes Wasser besprengt, und dann der Einwirkung von gasförmiger schwefliger Säure ausgesetzt, welches Gas rasch absorbirt wird. Die Einwirkung wird unterbrochen, ehe alles Schwefelnatrium zersetzt ist, und ehe Schwefelwasserstoff sich entwickelt. Ein kleiner Rückhalt an Schwefelnatrium schadet für die Anwendung als Antichlor nicht. Das so dargestellte Präparat ist ein graues Pulver; von 3 Thln. Schwefelnatrium werden nahe 5 Thle. desselben erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Wasser kann das unterschwefligsaure Salz leicht rein erhalten werden.

Für geringere Papiersorten hat man Schwefelcalcium mit Erfolg angewendet, welches man durch Kochen von Schwefel mit Kalkmilch darstellt (74 Thle. Schwefelblumen mit 26 Thln. frisch gebranntem Kalk, den man zu einer nicht zu verdünnten Kalkmilch mit Wasser angerührt hat). Dasselbe wird noch leichter erhalten, wenn man 40 Thle. Schwefelcalcium (durch Glühen von 52 Thln. gebranntem Gyps mit Kohle dargestellt) mit 60 Thln. Schwefel und hinreichendem Wasser kocht, bis beinahe vollständige Lösung erfolgt ist. Der bei der späteren Anwendung des Salzes in der Papiermasse sich ausscheidende Schwefel ist wenig gefärbt, sehr zart und nimmt die Druckfarbe gut auf. Das Papier behält aber leicht einen übeln Geruch. Bei Anwendung der genannten Substanzen entsteht schwefelsaures Salz und Chlormetall, die leicht auswaschbar und ohne merklichen Einfluss auf die Pflanzenfaser sind. Ob

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. XCIV, S. 318. — [2]) Dingler's polyt. Journ. S. 76.

Digitized by Google

wirklich alles Chlor gebunden und entfernt sei, ist leicht zu entdecken, wenn ein verdünnter Stärkekleister mit etwas Jodkalium versetzt und nach dem Erkalten mit einer Probe der auf freies Chlor zu untersuchenden Flüssigkeit oder Papiermasse geschüttelt wird. Ist noch eine Spur davon vorhanden, so wird sogleich Jod in Freiheit gesetzt, welches alsdann mit der Stärke die bekannte blaue Verbindung erzeugt. Will man sich überzeugen, ob man einen Ueberschuss des Antichlors angewendet hat, so darf man nur eine Portion des Stärkekleisters durch einen einzigen Tropfen verdünnter Chlorkalklösung blau färben und dann etwas von der zu prüfenden Flüssigkeit zusetzen. Diese muss entfärbend auf die Jodstärke wirken, falls sie überschüssiges Antichlor enthält.

Da das schwefligsaure und unterschwefligsaure Natron sich bei Zutritt der Luft nicht lange unverändert erhalten und zuletzt ganz in Glaubersalz übergehen, also unwirksam werden, so haben Bobierre und Moride vorgeschlagen, eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure als Antichlor zu benutzen. 26 Grm. Zinnchlorür nehmen 9 Grm., also beinahe 3 Liter Chlorgas auf. Es würde zweckmässig sein, nach vollendeter Einwirkung soviel kohlensaures Natron zuzugiessen, als erforderlich ist, um die Salzsäure zu sättigen, welche zur Lösung des Chlorürs gedient hat, da dieselbe im freien Zustande, wenn sie durch Auswaschen nicht vollständig entfernt ist, ebenso nachtheilig wie das Chlor selbst wirkt. Denn gerade auf der Verminderung des Auswaschens beruht die Wichtigkeit der Anwendung des Antichlors in der Papierfabrication, indem durch das Auswaschen viel feingemahlenes Zeug und Zeit verloren geht. Der aus dem Zinnsalz entstehende Niederschlag ist vollkommen weiss und zart, also unschädlich für die weitere Verwendung des Papiers.

Auch Leuchtgas soll, und zwar schon 1818, zur Zerstörung des Chlors in Papiermasse von Uffenheimer benutzt sein; nach Wagner's im Kleinen angestellten Versuchen eignet es sich wohl für diesen Zweck; doch dürfte die Anwendung von Zinnsalz und ähnlichen Körpern bequemer und unter Umständen auch zweckmässiger sein.

(V.) Fe.

Anticholerasäure, ein gegen die Cholera angepriesenes Arcanum, ein Gemenge von verdünnter Schwefelsäure mit Wein [1]).

Antigorit, ein nach seinem Fundorte, dem Antigorienthale in der Schweiz, benanntes wasserhaltiges Magnesia-Silicat, welches zur Serpentingruppe (s. Serpentin) gehört. *Th. S.*

Antimiasmatische Mittel, Miasmen zerstörende Körper, s. Desinficiren.

Antimon. Spiessglanzmetall, Spiessglasmetall, Spiessglanzkönig, *Antimonium* s. *Stibium metallicum*, *Regulus antimonii*, *Antimoine*, *Antimony*. Das Aequivalentgewicht ist bisher, nach Berzelius, zu 129 angenommen; nach den neueren Versuchen von Schneider [2]) ist es 120,3; H. Rose [3]) hat es zu 120,7 gefunden. Dexter [4]) bestimmt es, wie es scheint, weniger genau zu 122,3. Das metallische

---

[1]) Buchner's Repertor. Bd. CIV, S. 84. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XCVIII, S. 293; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 120. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 115 u. S. 376. — [4]) Pogg. Annal. Bd. C, S. 563.

Digitized by Google

Antimon scheint im Alterthum nicht bekannt gewesen zu sein, wohl aber einige Verbindungen desselben. Basilius Valentinus beschrieb gegen Ende des 15. Jahrhunderts die Darstellung des metallischen Antimons und mehrerer Verbindungen.

Dies Metall findet sich gediegen oder in Legirungen, sowie im oxydirten und geschwefelten Zustande, im letzteren häufig verbunden mit anderen Schwefelmetallen (s. Antimon gediegen und Antimonerze). Sehr bemerkenswerth ist sein, in neuerer Zeit erst nachgewiesenes Vorkommen in eisenhaltigen Mineralwässern neben Arsen, Zinn, Blei, Kupfer. So fand es Will[1]) in dem Ockerschlamm des Rippoldsauer-Wassers.

Bei weitem das häufigste vorkommende Erz ist das Antimonsulfid oder Grauspiessglanzerz, aus welchem auch fast ausschliesslich die Darstellung des regulinischen Metalles erfolgt. Das im Handel befindliche graue Schwefelantimon oder *Antimonium crudum* ist das von der Gangart und anderen Beimengungen durch Saigerung gewonnene Schwefelmetall (s. Antimonsulfid). Während die Darstellung dieses *Antimonium crudum* in den Kreis hüttenmännischer Arbeiten fällt, wird das gediegene Antimon daraus seltener auf Hüttenwerken, meistens in chemischen Laboratorien dargestellt. Es wird gewöhnlich zuerst ein nicht chemisch reines metallisches Antimon erhalten, da das Schwefelantimon einige Beimengungen enthält, welche nur durch ein etwas umständlicheres Verfahren entfernbar sind. Die gebräuchlichen Mittel, um dem Schwefelantimon den Schwefel zu entziehen, sind: 1) Rösten, d. h. Oxydiren durch Erhitzen unter Luftzutritt, wodurch der Schwefel als schweflige Säure grösstentheils entweicht, und Reduciren der entstandenen Antimonsauerstoffverbindungen. 2) Schmelzen bei Gegenwart von Kohlenstoff und alkalischen Flussmitteln zur Bildung alkalischer Sulfurete oder Doppelsulfurete. 3) Schmelzen mit Eisen zur Bildung von Schwefeleisen und metallischem Antimon.

Das gepulverte Grauspiessglanzerz wird auf einem Röstscherben oder in einem Röstofen, je nach dem Maassstab, in welchem man arbeitet, unter beständigem Umrühren bei Luftzutritt erhitzt. Damit die Masse nicht durch das Schmelzen des unzersetzten Schwefelantimons zusammenbacke, ist eine zu hoch gehende Erhitzung zu vermeiden, und es wird zu gleichem Zwecke oft etwas Kohlenpulver der Masse beigemischt. Schweflige Säure entweicht, und es bleibt ein Gemenge von Antimonoxyd mit Antimonsäure zurück, eine graue, gewöhnlich noch etwas unzersetztes Schwefelantimon enthaltende Masse, die sogenannte Antimonasche. Diese wird mit gleichen Theilen Kohle und ihrem halben Gewicht Potasche, oder mit Kohlenpulver, das in concentrirte Sodalösung getaucht war, in bedeckten Tiegeln geschmolzen. Den ganzen Tiegelinhalt giesst man in eine eiserne, mit Talg oder Lehmwasser ausgestrichene, mehr tiefe als flache Form, einen sogenannten Giesspukel, worin sich das Antimonmetall zu unterst und darüber Schlacke absetzt. Diese besteht aus Antimonsulfid-Schwefelnatrium (oder Kalium) mit noch unzersetztem kohlensauren Alkali.

Oder es wird Schwefelantimon mit schwarzem Fluss in einen hessischen Tiegel eingeschmolzen. Ein gebräuchliches Verhältniss der Beschickung ist 8 Thle. Schwefelantimon auf 6 Thle. Weinstein und 3 Thle.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 192.

Digitized by Google

Salpeter. Oder es wird das Schwefelantimon mit $^1/_8$ seines Gewichts wasserfreier Soda und $^1/_8$ Kohlenpulver unter Umrühren mit einem Holzstab in einem irdenen Tiegel geschmolzen. Die Schlacke ist Schwefelantimon - Schwefelalkalimetall mit Kohle gemengt. Der dabei entstehende Verlust an Schwefelantimon ist so gross, dass nach der Erfahrung nur 27 Proc. metallisches Antimon von dem angewandten Schwefelantimon ausgebracht werden. Durch Hinweglassen des Salpeters soll die Ausbeute an Metall, nach Liebig, auf 45 Proc. gesteigert werden. Bei Anwendung von Kohle und Soda in obigen Verhältnissen wird sämmtlicher Schwefel dem Erz entzogen, die Ausbeute beträgt 66 (Liebig) bis 71 Proc. (Duflos) an rohem Metall. Es ist hierbei ein ziemlich langes Schmelzen nöthig, das die doppelte Gefahr mit sich bringt, dass die Masse leicht übersteigt, und dass Antimon verbrennt.

Die üblichste Methode der Darstellung dieses Metalls ist die Reduction des Schwefelantimons durch metallisches Eisen. Diese Operation wird gewöhnlich in Tiegeln vorgenommen; entweder werden beide Materien vorher zusammengemischt, oder das Eisen wird zuerst bis zum Rothglühen gebracht und das Schwefelantimon dann hineingeschüttet. Die wohlgeflossene Masse wird ausgegossen, die Schlacke von Schwefeleisen von dem Metall getrennt und dieses umgeschmolzen, wobei sich noch etwas Schwefeleisen auf der Oberfläche abscheidet.

Das Eisen entzieht dem Schwefelantimon den Schwefel schon bei gewöhnlicher Rothglühhitze. Zur Abscheidung des Schwefeleisens von dem Metall ist, weil das erstere dickflüssig und das specifische Gewicht beider nur wenig verschieden ist, nöthig, dass man zu Ende der Operation Weissglühhitze giebt; es ist ferner unerlässlich, dass man nicht mehr Eisen anwendet, als zur Bildung des Schwefeleisens FeS erforderlich ist. Dies beträgt auf 100 Thle. Schwefelantimon 50 Thle. Eisen; nimmt man mehr, so entsteht eine Legirung von beiden Metallen, welche sich theils mit der Schlacke, theils mit dem Regulus mengt. Je feiner das Eisen vertheilt ist, desto schneller geht die Reduction von statten und desto weniger Schwefelantimon verflüchtigt sich vor der Reduction (Berthier). Eine Verflüchtigung von etwas Antimon ist bei diesem Verfahren jedoch unvermeidlich; meistens erhält man nur 50 bis 55 Proc. Metall, und man verliert mithin 22 oder wenigstens 17 Proc. Man hat zu beachten, dass nur gefrischtes Eisen zu dieser Operation tauglich ist; Roheisen verbindet sich nur sehr schwierig mit Schwefel, und bei seiner Anwendung bleiben Schlacke und Regulus gemengt mit einander.

Wenn man bei der Reduction Materien zusetzt, die sich mit dem Schwefeleisen zu verbinden vermögen und es specifisch leichter und schmelzbarer machen, so erhöht sich die Ausbeute an Metall, und es wird die Zeit der Reduction, und mithin der Aufwand an Brennmaterial, vermindert. Ganz vorzüglich eignen sich hierzu die Sulfurete der Alkalimetalle; Schwefelnatrium z. B. bildet mit Schwefeleisen eine in der Rothglühhitze leicht schmelzbare Verbindung; wenn man eine Mischung von schwefelsaurem Natron, Kohle, Schwefelantimon und metallischem Eisen zusammenschmilzt, so geht daher die Reduction in einem gut ziehenden Windofen rasch und bei Rothglühhitze von statten. Der Regulus scheidet sich von der flüssigen Schlacke mit Leichtigkeit ab, aber man verliert an Metall, wenn die Quantität des Schwefelnatriums eine gewisse Grenze übersteigt und die des Eisens nicht vermehrt wird.

Digitized by Google

Das beste Verhältniss ist 100 Thle. Schwefelantimon, 42 Thle. metallisches Eisen, 10 Thle. wasserfreies schwefelsaures Natron und $2^1/_2$ (nach Wittstein $3^1/_3$) Thle. Kohle. Man erhält 60 bis 64 Proc. Metall.

Diese Operation lässt sich, statt in Tiegeln, im Grossen in Reverberiröfen bewerkstelligen. Je feiner Schwefelantimon und Eisen vertheilt sind, desto schneller geht das Schmelzen von statten; ist die Eisenfeile rostig, so muss das Verhältniss der Kohle etwas vergrössert werden.

Anstatt des Schwefelnatriums hat man zur Erreichung des nämlichen Zweckes ein Gemenge von kohlensaurem Natron mit Kohle vorgeschlagen; in der That giebt dieses Salz in dem Verhältniss von 100 Thln. Schwefelantimon, 10 Thln. kohlensaurem Natron, 1 Thl. Kohle und 42 Thln. Eisen ein günstiges Resultat; man erhält nämlich 62 Proc. Metall, allein die Schlacke ist nicht so leichtflüssig, und das Aufblähen der Masse, hervorgebracht durch das Entweichen der Kohlensäure, macht diese Operation unangenehm. Eisenoxyde, namentlich Hammerschlag, Spatheisenstein und Frischschlacke, lassen sich bei Zusatz passender Quantitäten Kohle und kohlensauren Natrons auch mit Vortheil zur Reduction des Schwefelantimons benutzen.

Berthier [1]) z. B. empfiehlt auf 100 Thle. Schwefelantimon 55 bis 60 Thle. Hammerschlag, 45 Thle. kohlensaures Natron und 10 Thle. Kohle, wodurch 69 Thle. Antimon erhalten werden sollen. Das Aufschäumen der Schlacke tritt aber auch hierbei ein, und der obige von Liebig gemachte Vorschlag der Anwendung von schwefelsaurem Natron gilt jetzt allgemein als das mindest kostspielige und leichtest ausführbare Verfahren.

Karsten [2]) brachte die unmittelbare Reduction der aufbereiteten, aber noch nicht abgesaigerten Grauspiessglanzerze in Vorschlag. Sein Verfahren besteht im Zuschlagen von 35 bis 36 Proc. Schmiedeeisen mit Glaubersalz, Potasche, Kochsalz und Kohle und Schmelzen in einem Flammofen mit ausgetieftem Schmelzherd. Die Schmelzung dauert 8 bis 10 Stunden, das nach dieser Zeit abgestochene Metall wird mit Potasche, Kochsalz und Kohlenstaub in Tiegeln von 20 bis 30 Pfund Gehalt umgeschmolzen.

Das im Handel vorkommende Antimonmetall ist nicht rein; es enthält Eisen, Schwefel, meistens Arsen, häufig Blei und Kupfer; es besitzt einen glänzenden, grossblättrigen Bruch, ist grauweiss, schmilzt vor dem Löthrohr auf Kohle schwieriger als das reine Metall, verbreitet, namentlich in dem ersten Augenblick der Schmelzung, einen bemerkbaren Knoblauchgeruch, und bedeckt sich hierbei mit einer Schlacke von Schwefelmetallen. Man hat verschiedene Methoden, um es reinigen.

Die für pharmaceutische Verwendungen bedenklichste Verunreinigung ist die mit Arsen, es wandte sich deshalb das Augenmerk der Chemiker hauptsächlich auf Entfernung dieser Beimengung. Wöhler [3]) hat ein Verfahren angegeben, um aus käuflichem Antimon arsenfreies darzustellen. Seiner ursprünglichen Vorschrift nach wird ein Theil

...sten's Archiv. 1. Aufl. Bd. IV, S. 261; Bd. VIII, S. 285; Bd. XI, ...I, S. 380. — [2]) Karsten's Metallurgie, Bd. IV, S. 544. — [3]) Pogg. ...II, S. 628; Annal d. Pharm. Bd. V, S. 20.

Digitized by Google

feingepulvertes reguliniseches Antimon mit $1\frac{1}{4}$ Thl. Salpeter sehr innig zusammengerieben, und $\frac{1}{2}$ Thl. gepulvertes trockenes kohlensaures Kali oder Natron zugemischt. Die Masse wird in einem hessischen Tiegel zum Glühen erhitzt; sobald dieser schwach glüht, fängt sie an ruhig zu verbrennen. Wenn die Verbrennung vollständig geschehen ist, drückt man die Masse mit einem eisernen Spatel zusammen, bedeckt den Tiegel und giebt noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang stärkere Hitze, so dass die Masse zwar nicht in Fluss kommt, aber breiartig weich wird. Von Zeit zu Zeit drückt man sie wieder zusammen, wenn sie sich in Folge der entwickelten Gase aufgebläht hat. Alsdann nimmt man sie, noch glühend, also noch weich, vermittelst eines Spatels aus dem Tiegel, zerstösst sie zu Pulver, und wirft sie in schon im Voraus zum Kochen gebrachtes Wasser. Sie besteht nun, das überschüssige Alkali abgerechnet, aus antimonsaurem und arsensaurem Alkali. Letzteres kann durch Wasser ausgezogen werden, das antimonsaure Alkali aber ist im Wasser unauflöslich. Nach einige Zeit lang fortgesetztem Kochen und starkem Aufrühren giesst man die Flüssigkeit mit dem feinsten aufgeschlämmten Bodensatz von den noch nicht völlig aufgeweichten grösseren Körnchen ab, zerdrückt letztere in dem Gefässe selbst mit einem Pistill und kocht sie von Neuem mit Wasser aus. Alsdann giesst man die ganze Flüssigkeitsmasse zu der zuerst erhaltenen, lässt das aufgeschlämmte pulverförmige antimonsaure Alkali sich absetzen und giesst die sich rasch klärende alkalische Lauge davon ab. Durch wiederholtes Aufgiessen grosser Mengen reinen Wassers auf einmal, Umrühren, Klären und Decantiren erhält man es bald vollständig ausgewaschen; man bringt es nun auf ein Filter und trocknet es. Die alkalische Lauge hält nicht soviel Antimon aufgelöst, dass sich dessen Abscheidung durch Zusatz einer Säure lohnte. Es ist übrigens zu bemerken, dass sich die später aufgegossenen Waschwasser nicht mehr so vollständig klären wie die erste stark alkalische Lauge. Das so erhaltene antimonsaure Kali ist vollkommen arsenfrei, und bildet ein weisses Pulver. Gelbliche Farbe zeigt antimonsaures Bleioxyd an. Um es zu Metall zu reduciren, schmilzt man das antimonsaure Kali bei mässiger Glühhitze mit seinem halben Gewicht Weinstein zusammen. Man erhält dadurch einen wohlgeflossenen, wenig glänzenden, etwas geschmeidigen Regulus von Kalium-Antimon. Man zerschlägt ihn in kleinere Stücke und wirft sie, um das Kalium zu oxydiren und zu entfernen, in Wasser. Bei dieser Reinigungsmethode ist ein Zusatz von kohlensaurem Alkali durchaus nothwendig; die Verbrennung bloss mit Salpeter würde kein arsenfreies antimonsaures Kali liefern, weil demselben basisch arsensaures Antimonoxyd beigemengt bleiben würde, das nur durch die Gegenwart überschüssigen Alkalis im Augenblick seiner Entstehung zersetzt wird.

Duflos[1]) bestätigt die Möglichkeit der Darstellung arsenfreien Antimons auf dem von Wöhler angegebenen Wege, hält aber dafür, dass auf 1 Thl. Antimon und $1\frac{1}{4}$ Thl. Salpeter, $\frac{1}{2}$ Thl. trockenes kohlensaures Alkali zu wenig sei, und dass $1\frac{1}{2}$ Thle. desselben genommen werden sollen, wodurch vermieden werde, dass einerseits zuviel antimonsaures Kali gelöst und andererseits noch etwas Arsen vom antimonsauren Alkali zurückgehalten werde.

---

[1]) Schweigger, Seidel's Journ. Bd. LXVII, S. 271; Annal. d. Pharm. Bd. VIII, S. 177.

Digitized by Google

C. Meyer[1]), der die Wöhler'sche Methode der Trennung des Antimons von Arsen selbst für analytische Zwecke brauchbar erklärt, legt grosses Gewicht darauf, dass statt des kohlensauren Kalis und Kalisalpeters kohlensaures Natron und Natronsalpeter angewendet werde, da das vollständige Gelingen der Scheidung hauptsächlich auf der sehr geringen Löslichkeit des antimonsauren Natrons beruhe. Auf 1 Thl. Antimon nahm er $1^1/_4$ Thl. Chilisalpeter und $^1/_2$ Thl. trockenes kohlensaures Natron, erhitzte und verfuhr sonst nach Wöhler's Vorschrift; er erhielt, nach dem Einschmelzen des gut ausgewaschenen und getrockneten antimonsauren Natrons mit seinem halben Gewicht Weinstein einen arsenfreien, weder Kalium noch Natrium haltenden Regulus.

Was dieser, die Entfernung des Arsens ganz sichernden Methode vorgeworfen werden kann, ist, dass andere Verunreinigungen, wie Eisen, Blei und Kupfer, durch dieselbe nicht beseitigt werden können, und dass sie das Product ziemlich vertheuert. Liebig[2]) wendet ein anderes, beiden Erfordernissen entsprechendes Verfahren an. Er empfiehlt 16 Thle. käuflichen grob zerstossenen Antimons mit 1 Thl. Schwefelantimon und 2 Thln. kohlensaurem Natron zu mengen und in einem hessischen Tiegel zu schmelzen. Die geschmolzene Masse wird eine Stunde lang im Flusse erhalten. Man lässt den Tiegel alsdann kalt werden, zerschlägt ihn und sondert die Schlacke von dem Metall ab. Der einmal geschmolzene Regulus wird wieder in grobe Stücke zerschlagen, mit $1^1/_2$ Thl. trockenem kohlensaurem Natron gemengt und aufs Neue eine Stunde lang in Fluss erhalten. Auf die nämliche Weise behandelt man das Metall zum dritten Mal mit Zusatz von 1 Thl. kohlensaurem Natron. Die Schlacke von der ersten Schmelzung ist dunkelbraun, nach der zweiten hellbraun, nach der dritten hellgelb, beinahe citronengelb oder gelblichweiss. Nach der dritten Schmelzung ist der Regulus absolut rein und frei von Kupfer, Arsen und Eisen. Diese Methode gründet sich auf das Verhalten des Schwefelarsens zu den alkalischen Oxyden, mit welchen zusammengeschmolzen es sich zerlegt in arsenigsaures oder arsensaures Natron und in Schwefelnatrium; sie gründet sich ferner auf die Eigenschaft des Einfach-Schwefeleisens und Schwefelkupfers, mit Schwefelnatrium äusserst leicht schmelzbare und sehr flüssige Verbindungen zu bilden. Der Zusatz von Schwefelantimon hat den Zweck, das Arsen ganz, das Eisen und das Kupfer theilweise in Schwefelmetalle zu verwandeln. Beim Schmelzen dieser Schwefelmetalle mit kohlensaurem Natron gehen sie, ohne dass ein metallischer Rückstand bleibt, eine Verbindung mit dem Natron ein, und es wird kein Schwefelantimon darin aufgelöst oder in Hepar verwandelt, so lange noch Arsen unoxydirt in dem Antimon vorhanden ist. Für die Entfernung des Bleies hält Liebig dies Verfahren nicht geeignet; Otto aber fand im Gegensatz zu dieser Annahme, dass sich aus bleihaltigem Antimon durch Umschmelzen mit Schwefelantimon ganz bleifreies Metall erhalten lasse. Er legirte Antimon sogar mit 10 Proc. Blei, schmolz es mit gleichen Gewichtstheilen Schwefelantimon und bekam ein ganz bleifreies Product.

Der bei diesem Verfahren sich ergebende Verlust wird von Liebig auf $^1/_{16}$ = 6 bis 7 Proc. vom Gewicht des rohen Metalls angegeben. Einige Einwendungen von Buchner gegen diese Methode, dass er einen

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 238. — [2]) Annal. d. Pharm. Bd. XIX 24.

Digitized by Google

Verlust von etwa 14 Proc. erlitten und erst nach der vierten Schmelzung arsenfreies, aber immer noch Blei, und Spuren von Eisen und Kupfer enthaltendes Antimon habe erhalten können, begegnet Liebig mit der Bemerkung, dass ein wesentlicher Punkt, der bei seinem Verfahren beachtet werden müsse, der sei, dass man das Hineinfallen von Kohlenstückchen in den Tiegel während der Schmelzung sorgfältig vermeide, weil dadurch Arsen reducirt und in den Regulus zurückgeführt werde, auch wenn es schon in den Schlacken oxydirt vorhanden war. A. Bensch [1]) bemühte sich, die von einigen Seiten gegen Liebig's Reinigungsmethode des käuflichen Antimons erhobenen Widersprüche zu lösen, und überzeugte sich, dass ein mit 2 Proc. Arsen versetzter und mit reinem Schwefelantimon und kohlensaurem Natron behandelter Antimonregulus auch nach dem zehnten Schmelzen nicht ganz arsenfrei zu erhalten war, er fand aber, dass unter sonst gleichgebliebenen Verhältnissen die Entfernung des Arsens vollständig gelang, sobald er noch etwas Eisenfeile dem Schwefelantimon zusetzte, indem dann nach dreimaligem Schmelzen mit kohlensaurem Natron, Arsen und Eisen völlig beseitigt waren. Eisen ohne Schwefelantimon wirkte nicht, Schwefeleisen dagegen, dem rohen Antimonmetall zugesetzt, lieferte auch nach dreimaligem Schmelzen mit Soda ein arsenfreies Product. Daraus schliesst Bensch, dass die Gegenwart von Schwefeleisen eine zum Gelingen des Processes unerlässliche Bedingung sei, und vermuthet, dass die Verwandtschaft des Arseneisens zum Schwefeleisen die Ursache sei, dass Schwefeleisen so gute Dienste leiste. Er empfiehlt, um ganz sicher zu gehen, das zu reinigende Antimon vorher auf Eisen zu untersuchen; es soll beim Anblasen vor dem Löthrohr eine schwarze Schlacke zeigen, die sein Fortbrennen im kalten Luftstrom hindert. Wenn sich nicht Eisengehalt zeigt, so werden demselben etwa 2 Proc. Schwefeleisen zugesetzt, und die Schmelzung im Uebrigen ganz nach Liebig's Vorschrift vorgenommen. Das erste Mal werden 16 Thle. eisenhaltiger Regulus mit 1 Thl. Schwefelantimon und 2 Thln. wasserfreier Soda eine Stunde lang geschmolzen, der Regulus von der Schlacke getrennt, ein zweites Mal mit $1^1/_2$ Thl., und dann so oft mit 1 Thl. Soda umgeschmolzen, bis die Schlacke hellgelb erscheint. Die Hitze soll beim Schmelzen so gehalten werden, dass die Masse ruhig und ohne Schäumen fliesst; das Schäumen beweist, dass Kieselerde vom Tiegel aufgenommen wird, was nicht geschieht, wenn man die Hitze etwas mässigt. Der Gefahr, etwas Antimon durch Hindurchfliessen durch die porösen hessischen Tiegel zu verlieren, entgeht man leicht dadurch, dass man den noch leeren Tiegel mit etwas feuchter Soda einreibt, dann so stark erhitzt, dass diese Soda zuerst schmilzt und in die Wände sich einzieht, und nun erst das Metall und die Beschickung einträgt.

Als ein geeignetes Material zur Darstellung arsenfreien Antimons ist auch das Algarothpulver vorgeschlagen worden. W. Artus [2]) digerirt 1 Thl. Schwefelantimon in fein gepulvertem Zustande mit 2 Thln. Kochsalz, 3 Thln. engl. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser 8 Stunden lang, kocht alsdann 1 Stunde lang, setzt soviel Wasser zu als möglich ist, ohne dass Fällung eintritt, filtrirt, schlägt das Algarothpulver durch weiteren Wasserzusatz nieder, wäscht es gut aus, und schmilzt 100 Thle.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 273. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. VIII, S. 127.

Digitized by Google

der getrockneten Verbindung mit 80 Thln. trockenem kohlensauren Natron und 20 Thln. Kohlenpulver 15 bis 20 Minuten lang. Die Ausbeute soll 61 Proc. betragen.

Wittstein [1]) mengt das Algarothpulver mit $^1/_8$ seines Gewichtes Kohlenpulver, drückt das Gemenge in einem Tiegel fest ein, bedeckt es mit verknistertem Kochsalz und erhitzt langsam zum schwachen Glühen, wobei die zusammensinternde Masse immer wieder fest eingedrückt werden muss. Die von der Schlacke eingeschlossenen Metallkörner lassen sich wegen der Leichtlöslichkeit ersterer leicht trennen.

Nach Capitaine [2]) soll man durch Verkohlen von Brechweinstein, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt worden, und Verbrennen der überschüssigen Kohle mittelst auf die schmelzende Masse aufgestreuten Salpeters reines arsenfreies Antimon erhalten können.

Die letzteren Methoden, namentlich aber die letzte, stehen der Liebig'schen weit nach und sind ungleich kostspieliger, und beide setzen arsenfreie Präparate voraus, während in den meisten Fällen der Zweck der Darstellung reinen Antimons nur der ist, arsenfreie Präparate zu medicinischen Zwecken daraus zu gewinnen.

Das reine Antimon ist zinnweiss bis silberweiss, sehr glänzend, je nach langsamerem oder rascherem Erkalten ist sein Bruch grossblätterig bis körnig krystallinisch, es krystallisirt meist in spitzen Rhomboëdern, doch sind auch stumpfe Rhomboëder beobachtet worden. Der Winkel über die Scheitelkanten der ersteren ist zu 87° 28′ bis 87° 39′, also nahe dem Würfel gefunden worden, den Scheitelkantenwinkel an den stumpfen Rhomboëder fand Mohs = 117° 15′, das spitzere Rhomboëder zeigt zweierlei Blätterdurchgänge, die einen den Flächen parallel, die anderen als Abstumpfungen der Scheitelkanten auftretend, also dem beobachteten nächst stumpferen Rhomboëder entsprechend. Das Antimon ist nicht sehr hart, aber spröde und lässt sich leicht pulvern. Sein specif. Gewicht ist 6,70 bis 6,86 bei 16° C. gefunden worden. Die cubische Ausdehnung des Antimons für 1° C. beträgt nach H. Kopp [3]) 0,000033. Es schmilzt bei schwacher Rothglühhitze, nach Dalton bei 432° C., nach Guyton-Morveau bei 513° C. Es dehnt sich beim Erstarren nach Marx [4]) nicht aus. Sein Schmelzpunkt liegt um so niedriger je reiner es ist (Capitaine). Bei abgehaltenem Luftzutritt lässt es sich nur in sehr hoher Temperatur verdampfen, bei Luftwechsel leichter. In einem Strome von Wasserstoffgas oder einem anderen sauerstofffreien Gase lässt sich das Antimon bei Weissglühhitze vollständig überdestilliren. Mit einem Flussmittel bedeckt, verliert es auch in der heftigsten Weissglühhitze nicht $^1/_{1000}$ seines Gewichts.

Reines Antimon erleidet bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft keine Veränderung. Es schmilzt vor dem Löthrohr zu einer Kugel mit reiner glänzender Oberfläche, bis zu starkem Rothglühen erhitzt, verbrennt es zu Oxyd, das sich als weisser dicker, geruchloser Rauch verflüchtigt. Eine auf Kohle befindliche glühende Kugel von reinem Antimon fährt auch in einem kalten Luftstrome zu brennen fort, die

---

[1]) Buchner's Repertorium, Bd. XLIV, S. 45, u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 216. — [2]) Journ. de pharm. T. XXV, p. 516; auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 449. — [3]) Kopp u. Liebig, Jahresber. für 1851 S. 55. — [4]) Schweigg. Journ. Bd. LVIII, S. 464.

Digitized by Google

aufsteigenden Dämpfe verdichten sich theilweise um die Metallkugel zu Krystallen. Flüssiges glühendes Antimon, von einer gewissen Höhe auf einen Tisch fallen gelassen, zertheilt sich in viele kleine Kugeln, welche mit lebhaftem Funkensprühen verbrennen. Kalium- oder Natriumhaltiges Antimon wird in gewöhnlicher Temperatur an der Luft schnell matt; es entwickelt in Wasser geworfen Wasserstoffgas.

Wasserdampf über stark glühendes Antimon geleitet, zersetzt sich, es entsteht Wasserstoffgas und Antimonoxyd.

Das Antimon wird von Salpetersäure, je nach der Concentration derselben, nach der Menge und Temperatur, mehr oder minder heftig angegriffen, und entweder in Antimonoxyd, oder in ein Gemenge von Oxyd und Antimonsäure verwandelt. Die entstandenen Oxydationsproducte sind in Salpetersäure unlöslich. Verdünnte Schwefelsäure greift das Metall nicht an, concentrirte wird aber erst beim Erhitzen damit unter Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung von schwefelsaurem Antimonoxyd zerlegt. Schweflige Säure wird von dem Metall zu unterschwefliger Säure reducirt, welche mit dem gebildeten Oxyd eine Verbindung eingeht.

Chlorwasserstoffsäure wird von Antimon in der Kälte nicht zersetzt, in der Hitze bildet sich eine kleine Menge Chlorid, welches gelöst bleibt. Das eigentliche Auflösungsmittel des Antimons ist das Königswasser. Ein Gemenge von Salpeter und Antimon verpufft in einem glühenden Tiegel unter Bildung von antimonsaurem Kali, dem, wenn nicht genug Salpeter vorhanden war, Antimonoxyd beigemengt ist. Chlorsaures Kali verpufft mit feingepulvertem Antimon durch Erhitzen wie durch den Schlag. Schwefelsaures Alkali wird in der Glühhitze von metallischem Antimon zersetzt, unter Bildung von Schwefelalkalimetall, Schwefelantimon und antimonsaurem Alkali nebst Antimonoxyd. Bleioxyd, Manganhyperoxyd und Quecksilberoxyd werden beim Erhitzen mit Antimonmetall reducirt, letzteres verwandelt sich nach der Temperatur und der Sauerstoffmenge in Antimonoxyd oder Antimonsäure.

Das Antimon verbindet sich mit den Salzbildern schon in gewöhnlicher Temperatur; pulveriges Antimon entzündet sich in Chlorgas und bildet unter starker Lichterscheinung Antimonsuperchlorid. Aehnlich verhält es sich gegen Brom. Schwefel, Phosphor und Arsen lassen sich in höherer Temperatur leicht mit Antimon verbinden. Auch Wasserstoff geht im *status nascens* mit Antimon eine Verbindung ein. Aus seinen sauren Auflösungen wird das Antimon durch Zink, Kadmium, Eisen, Kobalt, Zinn und Blei als metallisches Pulver gefällt.

Das Antimon besitzt mehrere Oxydationsstufen; die erste ist das Antimonsuboxyd, Sb_3O_4, die zweite das Antimonoxyd, SbO_3 (von Berzelius nach der analog zusammengesetzten Arsenverbindung antimonige Säure genannt), die dritte die Antimonsäure, SbO_5. Eine zwischen den beiden letzteren liegende Sauerstoffverbindung, auf 1 Aeq. Antimon 4 Aeq. Sauerstoff haltend, die früher als antimonige Säure SbO_4 bezeichnet wurde, wird jetzt häufig als antimonsaures Antimonoxyd betrachtet (s. Antimonige Säure).

Die Prüfung des Antimons auf seine Reinheit geschieht:

1) Auf Arsen wird zunächst schon durch Erhitzen vor dem Löthrohr geprüft, wobei es leicht zu einem glänzenden Metallkorn schmel-

Digitized by Google

zen muss und nicht den für das Arsen charakteristischen Knoblauchgeruch zeigen darf. Abreiben einer kleinen Probe des fraglichen Antimons mit etwas Kohlenpulver und Erhitzen des Gemenges über einer Weingeistflamme in einem eisernen Löffel gewährt, weil die Verbrennung ruhig und langsam von Statten geht, die Möglichkeit ruhigerer Beobachtung, ob der Arsengeruch auftritt. Um grössere Mengen Antimon auf Arsen zu untersuchen, verpufft man das gepulverte Metall mit Natronsalpeter und kohlensaurem Natron (wie oben S. 48 angegeben), und prüft die durch Auskochen mit Wasser erhaltene Lösung auf Arsen (andere Nachweise dieses Metalls siehe bei Arsen).

2) Zur Prüfung auf Eisen, Kupfer und Blei wird das Antimonpulver mit Salpetersäure gekocht; nach Verdünnen mit Wasser, Filtriren und Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch das Filtrat darf kein schwarzer Niederschlag (Kupfer oder Blei) entstehen; beim Versetzen eines anderen Theils der salpetersauren Lösung mit Schwefelsäure entsteht beim Vorhandensein von Blei ein weisser Niederschlag; der dritte Theil, mit Ammoniak versetzt, wird bei Gegenwart von Kupfer blau gefärbt. Man entdeckt die fremden Metalle auch durch Sammeln des durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlags, Auswaschen und Auflösen desselben in Salpetersäure, wobei im Fall des Vorhandenseins von Blei ein weisser unlöslicher Rückstand von schwefelsaurem Bleioxyd bleibt, während in der nicht zu sauren Lösung das Kupfer durch ein Stückchen hineingestellten blanken Eisendrahts, worauf es sich metallisch niederschlägt, oder durch eine Lösung von Cyaneisenkalium, das die schwach saure Lösung rothbraun fällt, nachgewiesen werden kann. Das Eisen findet sich in der salpetersauren Lösung, aus der mittelst Schwefelwasserstoff Kupfer und Blei entfernt worden, und giebt auf Zusatz von Ferrocyankalium einen bläulichweissen, durch Luftberührung blau werdenden Niederschlag. Die Nachweisung des Bleies auf eben angegebene Art kann erschwert oder unmöglich gemacht werden, wenn das Antimon Schwefel enthält, weil dieser zu Schwefelsäure oxydirt mit dem Bleioxyd sich verbindet und als unlösliches Bleisulfat mit dem oxydirten Antimon vereinigt bleibt. In diesem Fall kann das bei der Behandlung mit Salpetersäure unlöslich gebliebene weisse Pulver nach dem Filtriren und Auswaschen mit Schwefelammonium digerirt werden, wodurch das Antimon sich löst, das schwefelsaure Bleioxyd aber in Schwefelblei umgewandelt als schwarzes Pulver, zuweilen noch etwas Schwefeleisen enthaltend, zurückbleibt. Oder man kann das fragliche Antimon in Königswasser lösen, wobei es keinen Rückstand lassen soll, die Lösung mit Weingeist versetzen, wodurch sich Blei, sei es als Bleichlorid oder als schwefelsaures Bleioxyd, niederschlägt. Das Blei bleibt auch beim wiederholten Glühen des Antimons mit Salmiak zurück.

Die Lösung des Antimonmetalls in Königswasser etwas verdünnt und mit Chlorbariumlösung versetzt, giebt einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, wenn das Antimon Schwefel oder ein Schwefelmetall beigemengt enthielt.

Das Antimon hält sich ausserordentlich lange im thierischen Körper und kann selbst nach Monaten noch, wie Millon[1]) bemerkte, in

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIX, p. 138; Pharm. Centralbl. 1847 S. 397.

Digitized by Google

allen Organen, in den Knochen, dem Fett, namentlich der Leber, nachgewiesen werden; letzteres Organ scheint durch fortgesetzte Antimonaufnahme an Grösse sehr zuzunehmen, wie an Thieren, deren Futter Antimonpräparate beigemengt worden, beobachtet worden ist.

(*J. L. — V.*). *By.*

Antimon, Bestimmung und Trennung. Die bis jetzt als vortheilhaftest erkannte Methode der Bestimmung des Antimons ist die vermittelst Durchleitens eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas durch die sauren Lösungen, sei es des Oxyds oder der Antimonsäure oder der betreffenden Chloride. Es ist bekannt, dass die meisten Auflösungen des Antimonoxyds wie diejenigen der Antimonsäure durch Zusatz etwas grösserer Mengen Wassers unter Abscheidung von unlöslichen basischen Verbindungen zersetzt werden; dies erfolgt nicht, wenn denselben vor der Verdünnung etwas reine Weinsäure zugesetzt worden, und darin hat man ein sehr gebräuchliches Mittel, die Trübung durch Wasserzusatz zu verhindern. Die Zerlegung der Antimonverbindungen und ihre vollständige Umwandlung in Schwefelantimon erfolgt begreiflich nur dann sicher, wenn die Lösung nicht feste Theile ausgeschieden enthält. In Fällen, wenn der Zusatz von Weinsäure unthunlich ist, verdünnt man die stark saure Lösung der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure so lange mit Wasser, bis eben ein Niederschlag erfolgt, leitet durch dieselbe einen Strom Schwefelwasserstoff, verdünnt nun erst, wenn das meiste Antimon gefällt ist, mit Wasser, und fährt dann mit dem Durchleiten des Schwefelwasserstoffs bis zur vollständigen Abscheidung des Metalls fort. In concentrirten Lösungen des Antimons erfolgt die Fällung desselben schwerer als in verdünnten, die Lösungen in Königswasser bieten im concentrirten Zustande überdies den Nachtheil, dass sie viel Schwefelwasserstoff unter Abscheidung des Schwefels zersetzen.

Die möglichst vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung wird vor dem Filtriren solange ruhig an einem sehr mässig warmen Orte stehen gelassen, bis sie nicht mehr nach dem Gase riecht, weil die gebildeten Schwefelverbindungen des Antimons, namentlich das Antimonpersulfid, in einem Ueberschuss von Schwefelwasserstoff etwas löslich sind. Nachdem das Verdunsten des Schwefelwasserstoffs erfolgt ist, filtrirt man auf ein trockenes gewogenes Filter, trägt Sorge, dass der Niederschlag möglichst vollständig, namentlich von Chlorwasserstoffsäure (die so innig anhängen kann, dass man sie früher irrthümlicherweise sogar für unauswaschbar hielt), ausgewaschen werde, trocknet bei möglichst gelinder Wärme so lange, bis sich kein Gewichtsverlust mehr zeigt, und bestimmt das Gewicht. Ehe die Berechnung der Menge des metallischen Antimons aus dem Gewicht dieses Niederschlags vorgenommen wird, hat man zu bestimmen, welcher Schwefelungsstufe derselbe entspricht. Ist man ganz sicher, dass man es mit der dem Oxyd entsprechenden Schwefelverbindung zu thun hatte, d. h. nur Oxyd und nicht theilweise Antimonsäure in Lösung war, so mag die sofortige Folgerung einer der Formel entsprechenden Antimonmenge aus dem Gewicht des Niederschlags gestattet sein, es ist indessen auch da die Möglichkeit überschüssigen Schwefels zu beachten, da in lufthaltigem Wasser schon, durch Stehen an der Luft, etwas Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung zersetzt worden sein kann. Deshalb ist unter allen Um-

Digitized by Google

ständen zu empfehlen, zu untersuchen, ob dem Niederschlag nicht freier Schwefel beigemengt sei. Dies geschieht durch Auflösen einer kleinen Probe des Niederschlags in Chlorwasserstoffsäure, die den Schwefel ungelöst lässt. Eine quantitative Bestimmung des einen der beiden Bestandtheile wird sich meistens, da man selten reines Antimonsulfid unter den Händen haben wird, als nothwendig ergeben. Man kann den Schwefel bestimmen oder das Antimon; ersteren auf nachfolgende Art.

Aus dem sammt dem Niederschlag bei 120° C. getrockneten und genau gewogenen Filter wird soviel des Niederschlags, als vom Papier leicht getrennt werden kann, in einen Kolben geschüttet und das Papier sammt dem daran hängen gebliebenen Schwefelantimon zurückgewogen, damit man das Gewicht des in den Kolben gebrachten Antheils erfahre. In den etwas langhalsigen Kolben giesst man sehr behutsam starke Salpetersäure und wartet die Einwirkung der erst aufgegossenen geringen Menge ab, ehe man mehr zusetzt, weil sonst leicht Verlust durch Umherspritzen erfolgen könnte. Nachdem noch eine etwas grössere Portion Salpetersäure zugegeben worden, wird starke Chlorwasserstoffsäure nachgegossen und der Niederschlag der Einwirkung des Königswassers überlassen, bis die Lösung des Antimons vollständig erfolgt ist. Vorher die Salzsäure oder schwache Salpetersäure aufzugiessen, ist nicht statthaft, weil dadurch etwas Schwefelwasserstoffgas frei werden kann, man also eines Theils des Schwefels verlustig ginge. Entwickelter Schwefelwasserstoff muss sogleich in der Säure oxydirt werden, und aller Schwefel des Schwefelantimons sich entweder als Schwefelsäure in der Lösung oder als unveränderter Schwefel ungelöst finden. Man erkennt die Beendigung des gewünschten Vorgangs daran, dass in der Flüssigkeit entweder nur noch gelber Schwefel schwimmend sich befindet, oder dass das Ganze eine klare Lösung darstellt. Weil die Lösung leicht etwas krystallinische Antimonsäure absetzt, welche nachher schwer wieder in Lösung zu bringen ist, ist zu empfehlen, vor allem derselben etwas Weinsäure zuzusetzen, welche die Ausscheidung der Antimonsäure vollständig verhindert. Ist ein Theil des Schwefels unoxydirt in der Lösung, so muss die stark verdünnte Flüssigkeit filtrirt und der Schwefel auf einem kleinen vorher gewogenen Filter gesammelt werden, um sein Gewicht zu bestimmen. Der oxydirte Theil des Schwefels wird durch Zusatz von Chlorbariumlösung als schwefelsaurer Baryt gefällt; es kann geschehen, dass demselben etwas weinsaurer Baryt beigemengt blieb, der nach dem Glühen in kohlensauren Baryt umgewandelt, dann in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, und so vom schwefelsauren Baryt getrennt wird. Aus dem gefundenen Gewicht des reinen schwefelsauren Baryts wird der Schwefel berechnet und das Gewicht desselben dem des unoxydirt gebliebenen Schwefels (wenn solcher vorhanden war) zugezählt.

Zur Oxydation des Schwefelantimons lässt sich auch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure anwenden. Man bringt zu dem Niederschlag in einem Kolben zuerst das trockene chlorsaure Kali, dann etwas nicht zu schwache Salzsäure, und lässt, damit nicht Explosion entstehe, in gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die Lösung erfolgt oder nur noch Schwefel, an seiner Farbe erkennbar, ungelöst geblieben ist. Das weitere Verfahren schliesst sich im Uebrigen genau an das an, was

Digitized by Google

für die erst erwähnte Methode der Oxydation mittelst Königswasser gesagt worden. Von dem Gewichte des trockenen Schwefelantimons wird dasjenige des Schwefels abgezogen, und so das des Antimons erhalten.

Will man das Antimon in dem Niederschlage bestimmen, so sind dazu zwei Wege offen. Der erstere besteht in der Einwirkung von Wasserstoffgas auf erhitztes Schwefelantimon, wodurch aller Schwefel als Schwefelwasserstoff unter Zurücklassung metallischen Antimons weggeführt wird, wenn das Schwefelantimon nichts anderes als das dem Antimonoxyd proportionale Sulfid ist, während im Fall, dass man mit einer höheren Schwefelungsstufe oder mit einem, freien Schwefel enthaltenden Niederschlage zu thun hat, ein anderer Theil des Schwefels in dem Wasserstoffstrom unverbunden sich sublimirt und unter geeigneten Vorsichtsmaassregeln entfernt werden kann. Der zu dieser Operation gebrauchte Apparat besteht in einer Kugelröhre, oder in einem Porcellantiegel mit durchbrochenem Deckel, an dem ein Porcellanröhrchen nach oben angesetzt ist. Der getrocknete Niederschlag wird in den vorher gewogenen Kugelapparat oder Tiegel gebracht, und nach dem Einfüllen wieder gewogen. Bei Anwendung der letzteren Vorrichtung, welcher H. Rose den Vorzug giebt, ist nicht nur der Tiegel, sondern auch der Deckel zu wägen. Man leitet reines und trockenes Wasserstoffgas über das Schwefelantimon, und erst nachdem dies einige Zeit lang geschehen, beginnt man mit Erhitzung der Kugel oder des Tiegels, und zwar von Anfang an möglichst schwach. Wird Schwefel sublimirt, so ist dieser durch Erhitzung aus der Kugel bis an die Spitze des Rohrs allmälig zu treiben; der Tiegel, welcher zur Reduction dient, wird heiss genug, dass der Schwefel durch die Fugen zwischen seinem Rand und dem Deckel entweichen kann. Wenn weder Schwefelwasserstoff noch schweflige Säure beim Austritt des Gasstromes in die Luft (durch Ammoniak) sich erkennen lässt, ist die Arbeit als beendigt zu betrachten. Bei diesem Verfahren ist nicht leicht zu vermeiden, dass sich ein kleiner Theil des Antimons mit verflüchtige, dies beträgt auch bei grosser Vorsicht $^1/_4$ Proc., und kann bis auf 1 Proc. steigen. In dem Tiegel geschieht es leicht, dass etwas regulinisches Antimon sich an die untere Deckelwand ansetzt, bei der Abwägung des erkalteten Apparates ist darum nöthig, auch den Deckel wieder zu wägen und seine Gewichtszunahme dem im Tiegel gebliebenen Metall zuzurechnen.

Eine andere Methode der Bestimmung des Antimons, der wohl der Vorzug zu geben ist, ist folgende ebenfalls von H. Rose zuerst vorgeschlagene. Die höheren Schwefelungsstufen des Antimons zerfallen unter Einwirkung heisser Salzsäure in freiwerdenden Schwefelwasserstoff, freien, in der Flüssigkeit bleibenden Schwefel und in Lösung bleibendes Antimonchlorid. Es kann bei Anwendung dieses Verfahrens der ausgeschiedene Schwefel auf die oben angeführte Weise auf einem kleinen gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und durch Wägung bestimmt werden. Der so ausgeschiedene Schwefel ist derjenige, der mehr in der Verbindung war als zur Bildung des Sulfids ($Sb S_3$) nöthig ist. Aus seiner Menge lässt sich, unter der Voraussetzung, dass in dem Niederschlage nicht mechanisch vertheilter Schwefel vorkam, die Menge des Persulfids, d. i. der der Antimonsäure entsprechenden Schwefelungsstufe durch Rechnung ermitteln. In dem von dem Schwefel abfiltrirten Antimonchlorid lässt sich das Antimon

Digitized by Google

bestimmen nach einer Methode, die auf der reducirenden Wirkung des Chlorids gegen Goldchlorid, unter Umwandlung in Perchlorid beruht. Wird der Lösung Natrium-Goldchlorid oder Ammonium-Goldchlorid (besser diese als Goldchlorid für sich, weil dasselbe möglicherweise Chlorür enthalten könnte) im Ueberschuss zugesetzt und einige Tage lang in mässiger Wärme stehen gelassen, so scheidet sich metallisches Gold aus unter Bildung von Antimonsäure, die aber nur durch einen grossen Ueberschuss freier Chlorwasserstoffsäure in Lösung erhalten werden kann. Ein bei mangelnder Salzsäure leicht erfolgendes Ausscheiden körniger Antimonsäure nimmt der Methode vieles von ihrer Einfachheit. Die Vorsicht gebietet, nach dem Abfiltriren des Goldes die Flüssigkeit nochmals ruhig zur Seite zu stellen und zu erwarten, ob nicht eine zweite Goldausscheidung erfolge, um diese wie die erste auf dem Filter zu sammeln. Man wäscht mit Chlorwasserstoffsäure haltigem Wasser aus. Das Gold wird sammt dem Filter geglüht und gewogen, und wenn Besorgniss obwaltet, dass ihm etwas Antimonsäure beigemengt gewesen, in einem Tiegel unter Zusatz von Salpeter und trockenem kohlensauren Kali unter starker Erhitzung eingeschmolzen und der von Salzkrusten gereinigte Regulus nochmals gewogen. Ein Aequivalent Antimonchlorid oder Antimonoxyd bedarf zwei Aequivalente Chlor oder Sauerstoff, um in Antimonperchlorid oder Antimonsäure überzugehen; 2 Aeq. Gold (392,6 Gewichtstheile) entsprechen daher 3 Aeq. Antimonoxyd (432,9) oder auch 3 Aeq. metallischen Antimons (360,9). Die Lösung darf dann ausser Salzsäure nur etwas Schwefelsäure, sie darf aber weder Salpetersäure, noch Weinsäure oder eine andere organische, das Gold reducirende Substanz enthalten; im ersteren Fall würde zu wenig, im letzteren zu viel Gold erhalten werden. Zu bemerken ist, dass verdünnte Lösungen von Antimonchlorid (oder Antimonoxyd in Salzsäure) wegen des Verflüchtigens desselben mit den Wasserdämpfen nicht durch Eindampfen concentrirt werden können.

Wenn Antimonsäure und Antimonoxyd zusammen vorkommen, und jedes davon getrennt zu bestimmen ist, so wird zuerst in einer besonderen Partie der Lösung der ganze Gehalt an Antimon bestimmt, sodann in einer anderen Lösung die Menge des Antimonoxyds aus stark salzsaurer Lösung mittelst Goldchlorid auf die so eben beschriebene Weise; die Lösung darf aber auch hier keine Salpetersäure, keine Weinsäure oder andere, das Gold reducirende Substanzen enthalten.

Das empfindlichste Reagens für Antimonoxyd ist unstreitig salpetersaures Silberoxyd. Durch blossen Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Antimonoxyd in kaustischem Kali entsteht keine Fällung; fügt man dann salpetersaures Silber hinzu, so bildet sich zuerst nur ein schwacher schwarzer Niederschlag, der sich aber bald vermehrt und sich nicht in Ammoniak löst. Hat man kein Ammoniak zugesetzt, so entsteht ebenfalls der schwarze Niederschlag, aber es wird durch das Kali zugleich Silberoxyd gefällt, welches sich jedoch durch Ammoniak ausziehen lässt.

Antimonsäure bildet mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblichweissen Niederschlag, der, wenn die Antimonsäure in überschüssigem Kali gelöst war, durch mit niedergefallenes Silberoxyd braun ist. Beide Substanzen sind aber in Ammoniak leicht löslich (H. Rose).

Digitized by Google

Zur volumetrischen Bestimmung von Antimon, löst Streng[1]) die Substanz in Salzsäure, erforderlichenfalls unter Zufügung von Weinsäure, und, wenn Metall oder Oxyd vorhanden war, von chlorsaurem Kali, um es in Antimonsäure oder das entsprechende Chlorid zu verwandeln; nach dem Erwärmen zum vollständigen Verschwinden des freien Chlors wird die Flüssigkeit bei 40° C. mit überschüssiger titrirter Zinnchlorürlösung versetzt; nach 5 Minuten langem Stehen werden 3 Tropfen Jodkaliumlösung und etwas Stärkekleister zugefügt, und dann durch titrirte Lösung von saurem chromsauren Kali der Ueberschuss an Zinnchlorür bestimmt (s. Analyse volumetrische für feste und flüssige Körper im 1sten Bd. S. 895). Diese Bestimmung gründet sich auf Reduction der Antimonsäure durch Zinnchlorür zu Antimonoxyd: $SbO_5 + 2SnCl + 2HCl = SbO_3 + 2SnCl_2 + 2HO$.

Die Gegenwart von Arsen schadet hier nicht, da Arsensäure von Zinnchlorür bei 40° bis 50° C. nicht reducirt wird; dagegen darf das Antimon kein Eisen enthalten.

Die volumetrische Bestimmung lässt sich auch mittelst überschüssiger saurer titrirter Lösung von Chromsäure ausführen, welche das Antimonoxyd in Antimonsäure verwandelt; nach Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser, und nach Abfiltriren der abgeschiedenen Antimonsäure wird der Ueberschuss an Chromsäure durch schwefelsaure Eisenoxydullösung ermittelt, wodurch sich dann die zur Oxydation des Antimonoxyds verwendete Chromsäure ergiebt. Die Lösung des Antimonoxyds muss überschüssige Salzsäure enthalten, sie muss aber begreiflich frei von Weinsäure und anderen organischen Säuren sein, sowie sie auch kein Arsen oder Eisen enthalten darf (Kessler[2]). Es braucht nicht ausgeführt zu werden, wie diese volumetrischen Bestimmungen namentlich auch anwendbar sind, in einem Gemenge von Antimonoxyd und Antimonsäure diese Körper einzeln zu bestimmen.

Zur Trennung des Antimons von den übrigen Metallen, lassen sich benutzen: 1) Das Verhalten desselben gegen Salpetersäure, durch welche es oxydirt wird, ohne merklich darin auflöslich zu sein. 2) Das Verhalten seiner in saurer Lösung befindlichen Oxyde gegen Schwefelwasserstoff, durch welchen unlösliche Schwefelverbindungen erzeugt werden. 3) Die Löslichkeit dieser Schwefelniederschläge in Schwefelammonium. 4) Die Flüchtigkeit seines Chlorids. 5) Die Unlöslichkeit des antimonsauren Natrons in kaltem Wasser. 6) Die unter Umständen sehr geringe Löslichkeit des Antimonmetalls in Chlorwasserstoffsäure, und 7) die Fällbarkeit des Antimons im metallischen Zustande aus sauren Lösungen durch andere Metalle.

1) Salpetersäure, auf antimonhaltige Metalllegirungen einwirkend, bildet entweder Antimonoxyd oder Antimonsäure. Beide Oxyde sind in Wasser und in überschüssiger verdünnter Salpetersäure fast unlöslich. Dies Verhalten theilt das Antimon mit dem Zinn; bei Antimonlegirungen, die zugleich Zinn enthalten, findet also das Verfahren keine Anwendung; ebenso wenig bei Arsen haltenden Metallen, weil sich hier auch eine unlösliche Verbindung der Arsensäuren mit Antimonoxyd erzeugt. Es ist überdies mit der Schattenseite behaftet, dass die Antimonoxyde nicht in dem Grade unlöslich sind wie die Zinnsäure, dass

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCIV, S. 493; Chem. Gaz. 1855, p. 214; Pharm. Centralbl. 1855. S. 407. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XCV, S. 204; Pharm. Centralbl. 1855, S. 499.

Digitized by Google

daher eine absolut genaue Bestimmung nicht möglich ist. Zu beachten ist ferner das Verhalten der Antimonsäure in der Hitze, dass sie unter Sauerstoffabgeben theilweise zu Antimonoxyd (oder zu antimoniger Säure) reducirt wird. Beim Glühen des Niederschlags, das nach vorherigem Verbrennen des Filters im Platintiegel vorgenommen werden kann, ist zu beachten, dass es so lange fortgesetzt werde, bis antimonige Säure gebildet ist, welche dann in Rechnung gebracht wird.

2) Durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, in die saure Lösung des Salzgemisches geleitet, lässt sich das Antimon von den Basen, die der Gruppe der Alkalien, der alkalischen Erden und eigentlichen Erden angehören, sowie von den Oxyden des Urans, Nickels, Kobalts, Zinks, Eisens und Mangans trennen. Bei Anwendung dieses allgemeinen Scheidungsmittels ist zu beachten, welches Verhalten die Weinsäure, die man zum Zweck des Gelöstbleibens des Antimons in verdünnter Lösung etwa zusetzte, gegen die übrigen in Lösung befindlichen Oxyde zeigt. Die Oxyde der alkalischen und eigentlichen Erden lassen sich aus der weinsauren Lösung durch die gewöhnlichen Scheidungsmittel zum Theil nicht fällen, deshalb ist gerathen, den Weinsäurezusatz im Falle der Anwesenheit solcher Basen zu unterlassen. Auch die schwermetallischen Basen können nicht leicht mit den gewöhnlichen alkalischen Fällungsmitteln aus den Weinsäure enthaltenden Lösungen abgeschieden werden, man hat aber für sie das Hülfsmittel, sie mit Schwefelammonium zu fällen, und nur bei den Nickeloxyden tritt der Fall ein, dass die Fällung mit Schwefelammonium ebenfalls nicht angeht, weshalb dann die Weinsäure wegzulassen ist, wenn die Oxyde dieses Metalls zugegen sind. Wie man am zweckmässigsten verfährt, um auch aus chlorwasserstoffsaurer Lösung ohne Zusatz von Weinsäure das Antimon vollständig als Sulfid zu fällen, ist oben bei den Vorschriften zur Bestimmung desselben angegeben.

3) Die Auflöslichkeit der Schwefelantimonverbindungen in Schwefelammonium kann benutzt werden, nicht nur zur Trennung desselben von anderen aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen, deren Sulfide in Schwefelammonium nicht löslich sind, wie Quecksilber, Silber, Wismuth, Blei, Kadmium, Kupfer, sondern auch zur Trennung von den schwermetallischen Oxyden der Gruppe der mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht fällbaren Metalloxyde, namentlich der des Kobalts, Zinks, Eisens und Mangans, weniger der Oxyde des Nickels.

Das Verfahren ist: Auflösen der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure oder, falls sie darin nicht gut löslich sein sollte, in Königswasser, und Versetzen mit Ammoniak, wodurch die Metalle als hydratische Oxyde gefällt werden. Auch Verbindungen, worin die Metalle im oxydirten Zustande vorkommen, sind in Säure zu lösen und mit Ammoniak zu fällen, weil nur auf die frischgefällten Oxyde das Schwefelammonium gut einwirkt. Der Niederschlag wird sammt der Flüssigkeit, worin er erzeugt worden, mit Schwefelammonium, in welchem man vorher etwas Schwefel gelöst hat, versetzt, und der Kolben, worin sich die Mischung befindet, in gelinde Wärme gestellt. Das Antimonoxyd oder die Antimonsäure werden hierdurch zuerst in die entsprechenden Schwefelungsstufen umgewandelt, und diese gehen nach kurzer Zeit ganz in die Lösung ein. Man lässt, namentlich wenn sich Queck-

Digitized by Google

silber unter den Metallen findet, erkalten, oder filtrirt bei Gegenwart von Zink, Mangan oder Kadmium die noch heisse, mit Wasser verdünnte Flüssigkeit von dem Ungelösten ab und süsst mit Schwefelammonium haltendem Wasser aus. Im Filtrat befindet sich alles Antimon als Schwefelantimon, und wird daraus durch Salzsäure oder Essigsäure niedergeschlagen, die Flüssigkeit über dem Niederschlage bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs in gelinder Wärme stehen gelassen, dann filtrirt, und der Niederschlag weiter auf Schwefel und Antimongehalt untersucht, wie oben unter „Bestimmung des Antimons" angegeben worden.

4) Es kommen Fälle vor, dass selbst zur Trennung von Metallen, die hinsichtlich ihres Verhaltens zu Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium anderen Gruppen angehören, diese allgemeinen Scheidungsmittel nicht ganz genaue Resultate geben, wie z. B. die Methode 3) bei Nickel und auch bei Kupfer. In solchen Fällen kann man sich des Chlors als eines die Zerlegung bewirkenden Mittels bedienen. Metalllegirungen oder Schwefelmetalle oder andere antimonhaltige Verbindungen, die man in metallischen Zustand zuerst übergeführt (wie z. B. das Hüttenproduct Kupferglimmer, das neben Antimonoxyd Kupferoxyd und Nickeloxydul enthält, und durch Wasserstoff in eine Legirung der drei Metalle verwandelbar ist) oder in Schwefelmetalle umgewandelt hat, werden in möglichst verkleinertem Zustande in eine vorher genau gewogene Kugelröhre gefüllt und darin die Wägung derselben vorgenommen; sodann wird der eine Röhrenansatz der Kugel rechtwinklig gebogen und senkrecht in ein Kölbchen gesteckt, worin sich ein Gemisch von Weinsäure und Chlorwasserstoffsäure befindet, der horizontale Theil der Röhre wird mit einem mit Chlorcalcium gefüllten Rohr verbunden, durch das aus einem Chlorentwickelungs- und Waschapparat Chlor geleitet werden kann. Man beginnt zuerst mit dem Durchleiten des Chlors, zieht zur Vorsicht den gebogenen Schenkel der Kugelröhre aus der Säure soweit heraus, dass er höchstens die Oberfläche der Flüssigkeit berührt, und setzt nun eine kleine brennende Weingeistlampe unter die Kugel und erwärmt möglichst gelinde, damit die Chlorabsorption nicht zu heftig und unter Erglimmen erfolge. Ist die erste Einwirkung des Chlors erfolgt, so ist diese Gefahr vorüber, das Schenkelrohr wird einige Linien tief in die Säure getaucht und mit der Durchleitung des Chlors und Erhitzung der Kugel fortgefahren, bis sich aus letzterer nichts Flüchtiges mehr entwickelt. Nach dem Erkalten der Kugel wird der gebogene Schenkel grösstentheils abgeschnitten und mit Wasser mit Zusatz von etwas Salzsäure abgespült, die Flüssigkeit aber mit derjenigen in der Vorlage vereinigt. Den Inhalt der Kugel, die nichtflüchtigen Chlormetalle enthaltend, wägt man ab, indem man die beiden ohne Splitter getrennten Stücke der Kugelröhre sammt Inhalt auf die Wage bringt und die Zunahme des Gewichts der leeren Röhre notirt, oder durch Wägen des die Kugel enthaltenden Theils, Auflösen des Inhalts, Trocknen und Wiederwägen. Die Vorlage, worin das Gemisch von Weinsäure und Chlorwasserstoffsäure sich befindet, enthält Chlorantimon, durch eine zweite kleine Absorptionsflasche kann, wenn Durchstreichen unabsorbirten Chlorantimons durch die erste Flasche zu fürchten ist, dem Verlust vorgebeugt werden. Die Bestimmung des Antimons lässt sich nach oben angegebener Methode durch Umwandlung in Schwefelantimon u. s. w. vornehmen.

Digitized by Google

Diese Methode leistet gute Dienste, namentlich wo es sich um Trennung des Antimons von solchen Metallen handelt, die sich gegen die allgemeinen Scheidungsmittel, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, ebenso verhalten wie das Antimon selbst, z. B. das Gold und Platin; die Trennungsmethode durch Chlor ist aber wie angegeben für Nickel und Kupfer, ferner auf Silber und Kobalt anzuwenden.

Rose benutzt die Flüchtigkeit der Antimonchloride zur Untersuchung von Antimonverbindungen mit Alkalien oder erdigen Alkalien, in Fällen, wo das Antimon nicht direct zu bestimmen ist, so bei den betreffenden antimonsauren Salzen; werden dieselben mit Salmiak gemengt geglüht, so verflüchtigt sich Antimonchlorid, und nach wiederholter Operation bleibt reines Kaliumchlorid u. s. w. zurück.

5) Zinn und Arsen sind zwei Metalle, deren Lösungen das gleiche Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zeigen, wie Antimon, und deren Trennung von diesem Metall manche Schwierigkeit bietet; doch hat man in neuerer Zeit passende Methoden gefunden, sie auch quantitativ genau zu trennen.

Ohne die früheren unzulänglichen Methoden näher zu beschreiben, soll nur erwähnt werden, dass die Trennung des Antimons von Arsen mit keiner nur irgend befriedigenden Genauigkeit zu erzielen ist, wenn man die Legirung oder die Schwefelmetalle mit concentrirter Salpetersäure behandelt. Zwar bleibt der grösste Theil des Antimonoxyds und der Antimonsäure ungelöst, aber beide sind in der Salpetersäure nicht ganz unlöslich, ausserdem wird ein Theil des oxydirten Arsens von den entsprechenden Antimonverbindungen zurückgehalten.

Will man nur die Menge des Antimons direct, die des Arsens durch den Verlust bestimmen, so gelingt dies am leichtesten dadurch, dass man die trockenen Oxyde mit gleichen Theilen von trockenem kohlensauren Natron und Cyankalium mengt und durch Glühen des Gemenges in einem bedeckten Porcellantiegel das reducirte Arsen verflüchtigt. Man behandelt hernach die geschmolzene Masse mit etwas Wasser, übersättigt sie mit Salzsäure und bestimmt das Antimon wie oben angegeben als Schwefelantimon. Die beste Trennungsmethode beider Metalle ist jedoch folgende: Die vollständig oxydirten Metalle werden in überschüssiger Salzsäure gelöst, mit Weinsäure, Chlorammonium und zuletzt mit einer klaren ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium versetzt. Die dadurch niederfallende arsensaure Ammoniak-Magnesia wird abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Aus der Flüssigkeit wird dann nach Uebersättigung mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoffgas das Schwefelantimon gefällt.

Zur genauen Trennung des Antimons von Zinn, auch von Zinn und Arsen, hat sich folgende Methode als zweckmässig erwiesen.

Sind die Metalle im regulinischen Zustande, so müssen sie vorerst in den oxydirten übergeführt werden, Gemenge von Oxyden genannter Metalle sind an und für sich zu dieser Trennungsmethode geeignet. Die Legirung wird möglichst zerkleinert und eine abgewogene Menge davon in einem geräumigen Becherglase mit reiner starker Salpetersäure vom specifischen Gewicht = 1,4 übergossen, nach der ersten heftigen Einwirkung der Säure und erfolgter vollständiger Oxydation durch mässige Wärme die freie Säure verjagt, die

Digitized by Google

Masse bis zur Trockne verdampft, die Säure durch Erhitzen bis zum schwachen Glühen, wenn kein Arsen zugegen ist, entfernt, oder, wenn dies der Fall ist, nur auf dem Wasserbade möglichst ausgetrocknet. Die Masse wird dann in einen Silbertiegel gebracht, das Gefäss mit Aetznatron nachgespült und diese Flüssigkeit ebenfalls in den Silbertiegel gegeben, worin sie auf dem Wasserbade zur Trockne zu bringen ist. Ist dies geschehen, so wird etwa die achtfache Menge Natronhydrat in den Tiegel gebracht und das Ganze auf einer gut ziehenden Lampe einige Zeit lang im glühenden Fluss erhalten. Die wieder erkaltete Masse wird in Wasser aufgeweicht, bis das unlösliche antimonsaure Natron ein loses zartes Pulver darstellt. Man spült den Tiegelinhalt mit Wasser in ein Becherglas, setzt zur wässerigen Flüssigkeit ein Drittel ihres Volumen Alkohol von 0,833 specif. Gewicht, mengt gut und lässt absetzen. Das zinnsaure und arsensaure Natron, sowie kaustisches und etwa gebildetes kohlensaures Natron lösen sich in dem verdünnten Weingeist auf, und werden von dem ungelösten antimonsauren Natron durch Filtration getrennt. Das Auswaschen des antimonsauren Natrons geschieht mit etwas stärkerem Weingeist, zuerst mit solchem von 0,83 specif. Gewicht mit gleichem Volumen, später mit $^1/_3$ Volumen Wasser gemischt. In dem zum Waschen bestimmten Weingeist wird zweckmässig etwas kohlensaures Natron aufgelöst. Das Waschen ist fortzusetzen, bis die ablaufende, mit Säure versetzte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff nach längerem Stehen keine Trübung mehr erzeugt. Bei diesem Verfahren ist sehr darauf zu achten, dass der zum Auswaschen gebrauchte Weingeist die angegebene Stärke habe. Das antimonsaure Natron kann dann in einem Gemisch von Weinsäure und Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung einem Strom von Schwefelwasserstoff ausgesetzt, und mit dem dadurch erzeugten Schwefelantimon verfahren werden, wie oben (S. 54) angegeben ist.

Die alkoholische Flüssigkeit, welche alles Zinn und Arsen enthält, wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, das dadurch gefällte arsensaure Zinnoxyd gleich in der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetall verwandelt, und nach längerem Stehen, wenn aller Schwefelwasserstoff entwichen ist, abfiltrirt. Durch Einleiten von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit wird meist noch eine kleine Menge Schwefelarsen abgeschieden. Die gemengten Schwefelmetalle erhitzt man in einer Kugelröhre in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas, und fängt das sublimirende und entweichende Schwefelarsen in Ammoniaklösung auf, woraus man es nachher durch Uebersättigen mit Salzsäure wieder ausfällt. Der Niederschlag wird mit Salpetersäure oxydirt und das Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia bestimmt. Auch das in der Röhre zurückgebliebene Schwefelzinn wird mit Salpetersäure oxydirt, geglüht und als Zinnoxyd gewogen (H. Rose).

Wenn Zinn allein mit Antimon gemengt zu untersuchen ist, so muss man, um genaue Resultate zu erhalten, auf dieselbe Weise verfahren, d. h. das oxydirte Metallgemisch mit Natronhydrat schmelzen, die geschmolzene Masse mit Wasser aufweichen, mit Alkohol auswaschen, letzteren durch Verdampfung aus der Zinnlösung entfernen und aus der verdünnten, mit Schwefelsäure übersättigten Lösung durch Schwefelwasserstoff Schwefelzinn fällen.

Für technische Zwecke liefern die nachstehenden einfacheren

Digitized by Google

Scheidungsmethoden genügende Resultate. Das Antimon wird von Salzsäure nicht oder nur sehr wenig angegriffen, wenn sich in der Lösung ein grosser Ueberschuss von Zinnchlorür befindet. Wenn man in einer nur die beiden Metalle Zinn und Antimon enthaltenden Legirung, oder einer solchen, die ausser ihnen nur noch Blei enthält, das Antimon bestimmen will, so kann man eine abgewogene Menge der Legirung mit der 20fachen Menge reinen Zinns zusammenschmelzen, die geschmolzene Legirung auswalzen, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergiessen, von dem ungelösten Antimon abfiltriren, das Gewicht des letzteren bestimmen und nun den so annähernd gefundenen Gehalt dieser Legirung an Antimon zur Grundlage des Mischungsverhältnisses bei der eigentlichen Analyse nehmen. Man setzt zur Legirung soviel Zinn, dass es das 20fache des gefundenen Antimons ausmacht, schmilzt unter einer Decke von Kohlenpulver, lässt erkalten, reinigt den Regulus, walzt ihn aus, zerschneidet ihn und schmilzt ihn aufs neue unter der Kohlendecke ein, damit die Mischung möglichst gleichmässig erfolge, walzt wieder aus, zerschneidet zu kleinen Blechschnitzeln und wägt davon eine zur Analyse passende Menge ab, kocht mit starker Chlorwasserstoffsäure eine bis anderthalb Stunden lang, verdünnt die Lösung mit Wasser, filtrirt, trocknet und wägt, und berechnet aus dem gefundenen Antimon den Gehalt der Legirung daran.

Man kann auch eine abgewogene Menge einer Legirung von Zinn und Antimon in Chlorwasserstoffsäure unter allmäligem, nicht zu reichlichem Zusatz von Salpetersäure oder von chlorsaurem Kali auflösen und die Lösung mit einem Stück reinen Zinnblechs einige Zeit lang kochen, wodurch das Antimon bei Ueberschuss von Säure als schwarzes Pulver vollständig gefällt wird. Hat man eine Lösung beider Metalle, so wird in einer Portion derselben die Fällung beider zusammen durch ein Stück Zink bewirkt, in einer anderen die des Antimons allein durch Zinn auf angedeutetem Wege, und daraus der Gehalt der Lösung an beiden Bestandtheilen berechnet. *(J. L. V.)* *By.*

Antimonarsen, Allemontit. Ein nach seinem Vorkommen zu Allemont im Chalancher-Gebirge, Dep. de l'Isère benanntes Mineral; es ist ein arsenhaltendes Antimon, welches bei einer Untersuchung Rammelsberg's 37,9 Antimon auf 62,1 Arsen gab; nach dem alten Atomgewicht des Antimons (Sb = 129) entspricht dies gerade der Formel $SbAs_3$; Rammelsberg schliesst daraus, dass die beiden isomorphen Substanzen nicht bloss mit einander gemengt, sondern chemisch verbunden seien, dass der Allemontit ein Antimonarsenid sei, dem Antimonoxyd entsprechend. Nach dem neueren Atomgewicht des Antimons (Sb = 120,3) berechnet sich aus der Analyse das Aequivalenten-Verhältniss des Antimons zum Arsen = 1 : 2,6; es kann daher die alte Formel nicht mehr gelten, und wenn die Analyse richtig ist, woran zu zweifeln kein Grund vorliegt, so sind im Antimonarsen beide Elemente als isomorph mit einander gemengt.

Das Antimonarsen ist zu Allemont, Andreasberg, Przibram u. a. a. O. auf Gängen im Gneuss in Begleitung von Antimonmetall und von Antimonerzen und Speisskobalt gefunden; es ist äusserlich dem gediegenen Arsen mehr oder weniger ähnlich. Es kommt vor in derben feinkörnigen kugeligen und nierenförmigen Massen mit krummschaliger Absonderung und unebenem Bruch, seine Härte ist 3,5 und sein specif. Gewicht 6,2;

Digitized by Google

es ist fast zinnweiss, undurchsichtig und schwach glänzend. Sein chemisches Verhalten geht aus seinen Bestandtheilen hervor. *Fe.*

Antimonasche Spiessglanzasche, *Cinis antimonii*, *Calx antimonii grisea*, ist das pulverige gewöhnlich aschgraue Product der meist unvollständigen Röstung entweder von gepulvertem *Antimonium crudum* oder aufbereitetem Grauspiessglanzerz. Es enthält Antimonsäure und Antimonoxyd oder antimonige Säure, meistens noch etwas noch unzersetztes Schwefelantimon und alle dem letzteren beigemengt gewesenen Metallverbindungen im unveränderten oder ebenfalls oxydirten Zustande. Die Bereitung geschieht im Grossen auf Flammherden, im Kleinen auf Röstscherben oder unter der Muffel. Die Erhitzung soll anfangs, wegen der Schmelzbarkeit des Schwefelantimons eine sehr mässige sein, muss aber gegen das Ende der Operation gesteigert werden, um möglichst alles Schwefelmetall in Oxyd umzuwandeln. Während der ganzen Arbeit ist sorgfältiges Umrühren nöthig. Es bildet sich aus dem Schwefelantimon zuerst Antimonoxyd, dies wird aber durch weitere Sauerstoffaufnahme in antimonige Säure umgewandelt. Ist die Röstung möglichst vollständig geschehen, so findet sich nur sehr wenig Schwefelantimon und freies Antimonoxyd in dem Präparat, immer aber erhält man auf dem beschriebenen Wege nur ein grauliches Pulver. Ruolz [1]) wendet bei dieser Röstarbeit Wasserdämpfe an, die er über das auf der Sohle eines Flammofens, der mit Condensationskammern und einem gutziehenden Schornstein verbunden ist, ausgebreitete Erzpulver hinleitet, und gewinnt auf diese Weise unter Entweichen von Schwefelwasserstoff ein vollkommen weisses, ganz entschwefeltes Präparat, das sich nach seiner Angabe als Ersatzmittel des Bleiweisses zum Anstrich eignen soll. Dass das Schwefelantimon in diesem Fall nicht zuviel Eisen, Kupfer und Blei enthalten dürfe, Metalle, die gefärbte Oxyde liefern, versteht sich von selbst. Die nicht vollkommen geröstete Spiessglanzasche schmilzt beim raschen Erhitzen in einem hessischen Tiegel zu einem Glase (s. Antimonglas). Die weisse vollständig geröstete Antimonasche ist fast reine antimonige Säure, und dann unschmelzbar. *By.*

Antimonbaryt, prismatischer. Veralteter Name für Antimonblüthe.

Antimonbleierz, syn. mit Bournonit (s. d.).

Antimonblende s. Rothspiessglanzerz.

Antimonblüthe s. Weissspiessglanzerz.

Antimonblumen, *flores Antimonii* s. Antimonoxyd S. 81.

Antimonbromid, Antimonbromür, $SbBr_3$. Wenn man in eine kleine Retorte Brom und nach und nach in kleinen Portionen feingepulvertes Antimon schüttet, so entzündet sich das Metall mit lebhafter Wärmeentwickelung, indem es sich mit dem Brom verbindet; es verflüchtigt sich hierbei eine grosse Quantität Brom, welche man verliert, wenn man versäumt, die Retorte mit einem Verdichtungsapparat

[1]) Pharm. Centralbl. 1844 S. 81.

Digitized by Google

zu verbinden. Durch weitere Destillation des Rückstandes erhält man die Verbindung in dem Halse der Retorte in Gestalt einer farblosen, krystallinischen, nadelförmigen Masse, welche bei 94° C. schmilzt und bei 270° C. siedet; sie zerfliesst an der Luft und wird durch viel Wasser zerlegt in eine dem Algarothpulver ähnliche Verbindung und in Bromwasserstoffsäure. Es geht eine Verbindung ein mit Antimonsulfid. *J. L.*

Antimonchloride. Das Chlor geht mit dem Antimon mehrere Verbindungen ein, unter welchen die dem Antimonoxyd und der Antimonsäure proportional zusammengesetzten, das Antimonchlorid und das Antimonperchlorid, die wichtigsten sind; ein der antimonigen Säure entsprechendes Antimonsuperchlorür ist für sich nicht bekannt.

Antimonchlorid, $SbCl_3$.

Antimonchlorür, Dreifach- oder Anderthalb-Chlorantimon, *Chloretum stibii s. Antimonii*, *Stibium sesquichloratum.*

Man stellt das Antimonchlorid 1) aus Antimonmetall, dem Oxyd oder Sulfid dar. Aus dem gepulverten Antimonmetall erhält man es durch Erhitzen mit 5 Thln. Salzsäure, und allmäligen Zusatz von Salpetersäure, indem bei zu schnellem Zusatz der letzteren Säure Antimonsäure niederfällt, die erst bei Digestion mit frischem Metall und Salzsäure unter Reduction sich langsam wieder löst.

Gewöhnlich stellt man das Chlorid aus dem Sulfid dar, indem 1 Thl. desselben mit 5 Thln. concentrirter Salzsäure in der Wärme ohne Zusatz von Salpetersäure gelöst wird, wobei man natürlich für Abführung des Schwefelwasserstoffs sorgen muss. Die so erhaltene Flüssigkeit ist eine Lösung von Antimonchlorid in überschüssiger Salzsäure; man verdampft sie nach dem Absetzen am besten zuerst in einer Porcellanschale zur Entfernung der Säure und des Wassers; man lässt dann die Flüssigkeit einige Tage stehen zur Abscheidung des meistens vorhandenen Chlorbleies, und destillirt nun den klaren Rückstand aus einer Retorte mit angelegter Vorlage, welche man wechselt, sobald ein Tropfen des Destillats beim raschen Erkalten erstarrt; das dann Uebergehende ist reines Antimonchlorid; nur das erste Destillat kann noch Arsenchlorid enthalten. Die rohe Lösung des Antimonchlorids von Anfang an in einer Retorte abzudampfen, ist weniger zweckmässig, da der Verlust an Antimonchlorid beim Abdampfen in der Schale nur gering ist; enthält die Flüssigkeit aber wie meistens Chlorblei, so ist das Abdampfen in einer Schale unerlässlich, wegen des sonst in der Retorte stattfindenden Stossens und unvermeidlichen Ueberspritzens.

2) Durch Destilliren des trockenen schwefelsauren Antimonoxyds mit seinem doppelten Gewicht Kochsalz. Oder durch Mischen von Antimonglas oder Antimonsafran mit Kochsalz und Schwefelsäure, und Destilliren (z. B. 1 Thl. Antimonglas, 3 Thle. verknistertes Kochsalz und $1^1/_2$ Thle. rauchende Schwefelsäure — oder 2 Thle. Antimonsafran, 2 Thle. Kochsalz und 1 Thl. concentrirte Schwefelsäure) und Wechseln der Vorlage hierbei, sobald reines Antimonchlorid überzugehen beginnt.

3) Durch Einwirkung eines Stromes von Chlorgas auf erhitztes Antimonsulfid, wobei sich Chlorschwefel neben dem Antimonchlorid bildet, von dem es durch gelinde Erwärmung entfernt werden kann.

Digitized by Google

4) Durch Erhitzen von 1 Thl. Antimon mit 3 Thln. Quecksilbersublimat, oder von 3 Thln. Antimonsulfid mit 7 Thln. Quecksilbersublimat, oder durch Erhitzen von 1 Thl. Antimon mit 3 Thln. Silberchlorid in einer Retorte mit Vorlage, in welcher das flüchtige Antimonchlorid aufgesammelt wird.

Wandte man arsenhaltiges Antimon und Quecksilberchlorid an, so wird das Destillat durch Bildung von Arsenquecksilberchlorid ($Hg_2 As Ɇl$) bräunlich, kann aber durch gelindes Erwärmen von diesem Körper, der sehr flüchtig ist, befreit werden.

Bei sämmtlichen Darstellungsmethoden ist darauf zu achten, dass der Hals der Retorte weit genug sei, weil er sich leicht durch erstarrtes Destillat verstopft.

Das wasser- und säurefreie Antimonchlorid ist farblos, krystallinisch fest, schmilzt bei 72° C. zu einer ölartigen farblosen oder schwach gelb gefärbten Flüssigkeit, die bei 197,8° C. (H. Davy), bei 230° C. (Capitaine) siedet. Die Dichte seines Dampfes beträgt 8,106. Bei der Annahme, dass 1 Vol. Antimondampf mit 3 Vol. Chlorgas sich von 4 Vol. auf 2 verdichten, berechnet sich die Dampfdichte zu 8,117. Das Antimonchlorid ist ein sehr ätzender Körper; an feuchter Luft erzeugt es schwache weissliche Nebel, und zerfliesst, unter Aufnahme von Feuchtigkeit, zuerst zu einer klaren Flüssigkeit, die aber bald einen weissen Niederschlag absetzt. Durch Zusatz von Wasser zerfällt es sogleich in unlösliches basisches Antimonchlorid (s. folg. Seite) und in eine Lösung von Antimonchlorid in freier Chlorwasserstoffsäure. Gegenwart von Weinsäure verhindert die Bildung des Niederschlags. In Weingeist ist es ohne Zersetzung löslich. Heisse Salpetersäure bildet damit unter Chlorgasentwickelung Antimonsäure, heisse concentrirte Schwefelsäure bildet Chlorwasserstoffgas und schwefelsaures Antimonoxyd.

Als **Antimonbutter**, **Spiessglanzbutter** oder **Spiessglanzöl**, *Butyrum antimonii s. stibii liquidum*, *Causticum antimoniale*, *Liquor stibii muriatici*, *Murias oxydi stibii*, bezeichnet man eine mehr oder weniger concentrirte Lösung von Antimonchlorid in wässeriger Salzsäure, welche, wenn hinreichend concentrirt und sauer, an der Luft raucht. Dieses Präparat wird für den Arzneigebrauch meistens dargestellt durch Auflösen von Schwefelantimon, seltener von Antimonoxyd oder Antimonglas in kochender Salzsäure, und Abdampfen der Lösung zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs meistens bis zum specif. Gewichte von 1,34 bis 1,35. Durch Destillation, bei welcher hier die Vorlage nicht gewechselt zu werden braucht, bleiben die nicht flüchtigen fremden Bestandtheile, Bleichlorid u. s. w. zurück.

Unreine Antimonbutter dient zu manchen technischen Zwecken, zum Brüniren von Eisenwaaren, z. B. Flintenläufen, und als Beize auf Glanzleder, dem es eine tiefgelbe Farbe ertheilt; in der Pharmacie dient die Antimonbutter als Aetzmittel und besonders zur Darstellung pharmaceutischer Antimonpräparate. Das Antimonchlorid enthält leicht die Chloride von Arsen, Blei, Kupfer und Eisen, auf die es wie bei **Antimon** angegeben untersucht wird; auch auf Schwefelsäure ist es zu prüfen; das destillirte Chlorid kann nur die flüchtigen Chloride von Eisen und Arsen beigemengt enthalten.

Von den Verbindungen des Antimonchlorids sind hervorzuheben:

Antimonchlorid-Ammoniak. Lässt man geschmolzenes Anti-

Digitized by Google

monchlorid in trockenem Ammoniakgas erkalten, so wird letzteres davon absorbirt und ein spröder weisser Körper, $NH_3 . SbCl_3$, gebildet, der aus der Luft weniger leicht Feuchtigkeit anzieht als das Antimonchlorid und beim Erwärmen unter Abgeben allen Ammoniaks nur Antimonchlorid zurücklässt.

Das Antimonchlorid verbindet sich mit einigen Chloriden der Alkalimetalle zu Doppelchloriden oder eigentlichen Chlorosalzen, in welchen das Antimonchlorid als Säure auftritt.

Ammonium-Antimonchlorid wird, nach Jacquelin, in doppelt sechsseitigen Pyramiden erhalten, wenn eine Lösung von 1 Aeq. Antimonchlorid mit 2 Aeq. Salmiak langsam abgedampft wird, es ist nach der Formel $2NH_4Cl . SbCl_3$ zusammengesetzt. Poggiale[1]) erhielt durch Eingiessen von Antimonchlorid in Salmiaklösung und gelindes Verdampfen rechtwinklige Prismen von der Formel $3NH_4Cl . SbCl_3 + 3HO$, und bei weiterem Verdampfen der Mutterlauge Würfel oder Pyramidenwürfel, $2NH_4Cl . SbCl_3 + HO$. Beide Salze sind farblos und durchsichtig, werden an feuchter Luft gelb und trübe, und durch viel Wasser zersetzt.

Barium-Antimonchlorid entsteht durch Zusatz einer concentrirten Chlorbariumlösung zu Antimonchlorid und bildet sternförmig gruppirte Nadeln, von der Zusammensetzung $2BaCl . SbCl_3 + 5HO$.

Calcium-Antimonchlorid, sowie die Verbindungen des Antimonchlorids mit Chlorstrontium und Chlormagnium sind ähnlich zusammengesetzt.

Kalium-Antimonchlorid. Es sind zwei verschiedene Verbindungen beschrieben, die eine von Jacquelin, $2KCl . SbCl_3$, soll aus schiefen rhomboidischen Säulen bestehen. Eine andere, $3KCl . SbCl_3$, stellte Poggiale dar, die in Blättern krystallisirt, zerfliesslich ist, und durch Wasser in höherer Temperatur zerlegt wird.

Natrium-Antimonchlorid. Das Antimonchlorid löst sich in Kochsalzlösung ohne Trübung auf, und aus dieser Lösung lassen sich regelmässige Krystalle darstellen. Ein von Poggiale dargestelltes Doppelsalz, $3NaCl . SbCl_3$, krystallisirt in Blättern.

Mit Wasser versetzt zerfällt das Antimonchlorid unter Bildung von

Antimonoxychlorid,

basischem Antimonchlorid, Algarothpulver, ein Präparat, welches früher als *Pulvis Algarothi s. angelicus*, *Mercurius vitae* und unter vielen anderen Namen eine wichtige Rolle spielte (s. Bd. I, S. 431). Es wird erhalten durch Versetzen des Antimonchlorids mit Wasser und schlägt sich als ein weisses Pulver nieder, das, mit wenig Wasser ausgewaschen, sogleich gesammelt und getrocknet weiss und zartpulverig bleibt, aber durch mehrtägiges Stehen unter der Flüssigkeit zu einer grauweissen, aus kleinen Säulchen bestehenden Masse wird. Dieses Algarothpulver dient zur Darstellung von reinem Antimonoxyd und Brechweinstein. Eine sehr zweckmässige Darstellung dieses Körpers besteht in Folgendem. Sehr fein gepulvertes käufliches Schwefelantimon (*Antimonium crudum*) wird mit Chlorwasserstoffsäure gekocht bis sie kaum noch etwas zu lösen vermag; es entweicht hierbei Schwefelwasserstoff. Die gesättigte Auflösung lässt

---

[1]) Compt. rend. T. XX, p. 1180; u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 243.

Digitized by Google

man erkalten, versetzt sie unter Umrühren mit kleinen Portionen Wasser, bis sie anfängt sich weisslich zu trüben, und filtrirt; das Filtrat vermischt man mit dem fünf- bis zehnfachen Volumen Wasser. Der entstehende schön weisse Brei wird durch Decantiren und öfteres Uebergiessen mit Wasser oder auf dem Filter ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Der getrocknete Niederschlag ist ein weisses schweres, nicht krystallinisches Pulver. Der Zusatz von wenig Wasser und Filtriren, ehe man die vollständige Fällung vornimmt, ist deswegen nöthig, weil nur auf diese Weise etwas Schwefelwasserstoff, der immer in der sauren Lösung bleibt, mit der zuerst erfolgenden Fällung niedergerissen und entfernt werden kann. Ohne diese Vorsicht wird das Präparat leicht gelblich, und soll die Neigung erhalten krystallinisch zu werden.

Der Umstand, dass das amorphe Pulver durch Stehenlassen mit der Flüssigkeit, woraus es gefällt wurde, oder durch Kochen mit derselben seine flockige Beschaffenheit verliert und in kleine glänzende Krystalle umgewandelt wird, deutet das Vorhandensein einer constanten Verbindung zwischen Antimonchlorid und Antimonoxyd an. Die kleinen Krystallnadeln sind schiefe rectanguläre Säulen, an den stumpfen Endecken mit Abstumpfungsflächen versehen. Die Zusammensetzung des Oxychlorids ist verschieden nach der Menge und der Temperatur des zum Fällen und Auswaschen verwendeten Wassers; es ist nach Analysen von Duflos und Buchholz $= SbCl_3 . 5 SbO_3$, nach Johnston, der etwas mehr Chlor fand, $= 2 SbCl_3 . 9 SbO_3$. Nach Peligot ist der durch Fällen in der Kälte erhaltene Niederschlag, $SbCl_3 + 2 SbO_3$, welche Formel er $(SbO_2)Cl$ schreibt, indem er die Verbindung als Antimonylchlorür bezeichnet (s. Antimonyl); das durch Erwärmen krystallinisch gewordene Salz $= SbCl_3 + 5 SbO_3$.

Gewiss ist, dass schon durch fortgesetztes Waschen mit Wasser dem Algarothpulver das Chlorid mehr und mehr entzogen wird und fast reines Antimonoxyd zurückbleibt; bei Zusatz von etwas Alkali zum Wasser bleibt ganz reines Oxyd frei von Chlorid zurück.

Beim Erhitzen zerfällt es in flüchtiges Antimonchlorid und zurückbleibendes Antimonoxyd. Reine und kohlensaure Alkalien entziehen dem Körper ebenfalls alles Chlor.

Antimonperchlorür,

das Antimonchlorid, welches der antimonigen Säure entspricht, und also $SbCl_4$ sein müsste, ist für sich nicht bekannt; ob die Lösung der antimonigen Säure in Salzsäure ein solches Chlorid enthält, ist ungewiss.

Antimonperchlorid, $SbCl_5$.

Antimonsuperchlorid, Antimonchlorid, fünffach- (oder zweieinhalbfach) Chlorantimon, *Chloridum stibicum*. Diese Verbindung ist von H. Rose entdeckt, sie bildet sich beim Zusammenbringen gepulverten Antimons mit Chlorgas in gewöhnlicher Temperatur unter starkem Funkensprühen und Entwickelung eines röthlich weissen Lichtes; flüssiges Chlor wirkt bei — 90° C. aber nicht auf Antimonmetall. Es lässt sich darstellen aus fein gepulvertem Antimon, oder wasserfreiem Antimonchlorid durch Einwirkung von Chlor. Leitet man einen raschen Strom getrocknetes Chlorgas in eine gepulvertes Antimon enthaltende Retorte,

Digitized by Google

welche mit einem Kühlapparat verbunden ist, so destillirt das Antimonperchlorid als gelbliche, rauchende Flüssigkeit in die Vorlage über. Das Metall entzündet sich in dem Chlor unter lebhafter Wärmeentwickelung, und braucht von aussen nur noch gelinde erwärmt zu werden, damit das gebildete Chlorid abdestillirt. In der Regel geht dabei mehr oder weniger Antimonchlorid mit dem Perchlorid in die Vorlage über, wovon das in dem Destillat aufgelöste Chlorgas vollständig absorbirt wird. Zur weiteren Reinigung von beigemengter Salzsäure, angezogenem Wasser und Antimonchlorid, lässt man es eine Zeitlang mit Stücken von Aetzkalk in Berührung, und destillirt nachher die abgegossene Flüssigkeit, wobei, wenn man die Destillation rechtzeitig unterbricht, fast alles Antimonchlorid zurückbleibt. Durch abermalige Rectification des Destillats erhält man das Antimonperchlorid fast völlig farblos und rein.

Eine Lösung von Antimonperchlorid in Salzsäure, welche zur Darstellung von Antimonsäurehydrat geeignet ist, wird erhalten, wenn man in eine Lösung von Antimonchlorid in Salzsäure Chlorgas bis zur Sättigung leitet.

Das Perchlorid ist eine dünne, entweder farblose oder blassgelbe Flüssigkeit, specifisch schwerer als Wasser, hat stark sauren Geruch, ist leicht verdampfbar und raucht an feuchter Luft. Beim Erwärmen giebt es Chlor ab und lässt Antimonchlorid zurück. Es hat grosse Neigung, Chlor an organische Körper abzugeben, indem sich Antimonchlorid bildet; es absorbirt ölbildendes Gas in grosser Menge, beim Erhitzen der Flüssigkeit entweicht dann das Oel der holländischen Chemiker (s. 1ste Aufl. Bd. IV, S. 533) und Antimonchlorid bleibt zurück. An der Luft zieht es Wasser an und bildet damit farblose durchsichtige rhombische Säulen, durch mehr Wasseraufnahme zerfliesst es und ein grosser Wasserüberschuss bringt die Fällung von Antimonsäurehydrat hervor. Die Lösung des Antimonperchlorids in starker und heisser Chlorwasserstoffsäure zeigt die Eigenthümlichkeit, dass sie durch wenig Wasser nach einiger Zeit getrübt, durch starken Wasserzusatz, der aber auf einmal zugegeben worden, nicht getrübt wird.

Das Antimonperchlorid erleidet eine von Cloez[1]) beobachtete eigenthümliche Zersetzung, wenn in dasselbe langsam trockenes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet wird, indem sich unter Erwärmung und Entwickelung von Chlorwasserstoff eine weisse krystallinische Verbindung, das Antimonchlorosulfid oder Antimonsulfoperchlorid SbS_2Cl_3 bildet. Dieser dem Phosphorsulfochlorid analog zusammengesetzte Körper schmilzt bei geringer Temperaturerhöhung, bei stärkerer Erhitzung zerfällt er in Schwefel und Antimonchlorid, bleibt an trockener Luft unverändert, zieht leicht Feuchtigkeit an unter Bildung einer gelben ölartigen feinvertheilten Schwefel enthaltenden Flüssigkeit, zerfällt durch Wasserzusatz in Antimonchlorid und Schwefel und durch flüssige Weinsäure in einen Niederschlag von Schwefelantimon mit beigemengtem Antimonoxyd.

Das Antimonperchlorid geht mehrere Verbindungen ein, von welchen die folgenden die bekanntesten sind.

Mit Phosphorwasserstoffgas verbindet es sich zu einem festen rothen Körper (s. bei Phosphorwasserstoff).

---

[1]) Annal. de chim. et phys. T. XXX, p. 374. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 459.

Digitized by Google

Antimonperchlorid-Ammoniak, $SbCl_5 . 6 NH_3$, stellt einen braunen, beim gelinden Erwärmen weiss werdenden, bei stärkerem Erhitzen ohne Zersetzung sublimirbaren Körper dar, der sich bildet, wenn durch das flüssige Antimonperchlorid trockenes Ammoniakgas geleitet wird.

Antimonperchlorid-Cyanwasserstoff. Nach Klein[1]) vereinigen sich Antimonperchlorid und liquide Cyanwasserstoffsäure unter Wärmeentwickelung zu einer weissen, fein krystallinischen Masse von der Zusammensetzung $SbCl_5 . 3 HCy$. Man erhält diese Verbindung in klaren Prismen deutlicher krystallisirt, wenn man den Dampf von wasserfreier Cyanwasserstoffsäure zu Antimonperchlorid von 30° C. leitet. Zwischen 70° bis 100° C. verflüchtigt sich dieselbe unter partieller Zersetzung, indem Blausäure frei wird, und eine anfangs weisse, nachher gelb und braun werdende Masse zurückbleibt. Auch in einem Strom von Kohlensäuregas ist sie nicht ganz unzersetzt zu verflüchtigen. — An feuchter Luft zerfliesst sie, Wasser scheidet Antimonsäure daraus ab. Sie absorbirt Ammoniakgas, und verwandelt sich damit in eine tief braunrothe, pulverige Masse.

Das Antimonperchlorid absorbirt gasförmiges Cyanchlorid unter gelinder Erwärmung; es trübt sich dabei und erfüllt sich allmälig mit feinen Krystallen. Nach der Sättigung bildet die Verbindung, wahrscheinlich $SbCl_5 . ClCy$, eine fein krystallinische, weisse Masse. Sie lässt sich nur partiell unzersetzt sublimiren, der grösste Theil lässt dabei das Cyanchlorid fahren. Von Wasser wird sie sogleich zersetzt. Sie vereinigt sich mit Ammoniakgas unter Erwärmung zu einem gelben pulverigen Körper.

(V.) By.

Antimonchlorosulfid s. bei Antimonperchlorid, Zersetzung durch Schwefelwasserstoff (S. 68).

Antimonerze, solche sind:

Gediegenes Antimon	Sb
Antimonblüthe oder Weissspiessglanzerz	$Sb O_3$
Antimon- oder Spiessglanzocker (nach L. Gmelin) . .	$Sb O_5$
Antimonblende	$Sb O_3 . 2 Sb S_3$
Antimonglanz oder Grauspiessglanzerz	$Sb S_3$

Hierher sind ferner noch zu zählen die Verbindungen von Schwefelantimon als Säure, mit anderen Schwefelmetallen als Basen, Sulfantimoniite, Sulfosalze, worin jenes zuweilen durch Schwefelarsen ersetzt ist[2]). Sie sind folgende:

Zinckenit	$PbS . SbS_3$
Miargyrit	$AgS . SbS_3$
Kupferantimonglanz	$Cu_2S . SbS_3$
Plagionit	$4PbS . 3SbS_3$
Jamesonit	$3PbS . 2SbS_3$
Federerz	$2PbS . SbS_3$

---

[1]) Annal. d. Chem. Bd. LXXIV, S. 86. — [2]) S. H. Rose in Pogg. Annal., Bd. XXVIII, S. 435; Bd. XXXV, S. 361. Berthier ebendaselbst Bd. XXIX, S. 458 und Boulanger Bd. XXXVI, S. 484.

Digitized by Google

Boulangerit	$3PbS . SbS_3$
Rothgülden	$3AgS . \left.\begin{matrix}Sb\\As\end{matrix}\right\} S_3$
Bournonit	$(3Cu_2S . SbS_3) + (3PbS . 2SbS_3)$
Fahlerze	$4\begin{pmatrix}ZnS\\FeS\end{pmatrix} + 2\begin{pmatrix}SbS_3\\AsS_3\end{pmatrix}$
Sprödglaserz	$6AgS . SbS_3$
Polybasit	$9\begin{pmatrix}AgS\\Cu_2S\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}SbS_3\\AsS_3\end{pmatrix}$
Berthierit	$3FeS . 2SbS_3$
Varietät des Berthierit von Anglar [1]) . .	$FeS . SbS_3$
Varietät des Berthierit von Marturet . .	$3FeS . 4SbS_3$.

Endlich könnte noch das Antimonsilber = Ag_3Sb hierher gerechnet werden, doch gehört dies mehr den Silbererzen an. *(P.) Fe.*

Antimonfahlerz s. Fahlerz.

Antimonfluoride. Das Fluor verbindet sich mit Antimon in verschiedenen Verhältnissen; nach Berzelius existiren drei Verbindungen (SbF_3; SbF_4; SbF_5), welche dem Antimonoxyd, der antimonigen Säure und der Antimonsäure entsprechen. Näher ist nur das Antimonfluorid (SbF_3) untersucht. Von den beiden anderen Verbindungen, dem Antimonsuperfluorür und dem Antimonsuperfluorid, giebt Berzelius nur an, dass sie im Wasser löslich sind, und mit anderen Fluormetallen Doppelverbindungen oder Fluorsalze geben. Wenn man antimonige Säure, SbO_4, nicht als eine besondere Oxydationsstufe ansehen will, so ist das entsprechende Antimonsuperfluorür auch nur eine Verbindung von Fluorid mit Superfluorid. Die letztere Verbindung konnte Flückinger nicht erhalten; sie bildet sich nicht beim Erhitzen von Antimonsäure mit Quecksilberfluorid, oder mit Flussspath und Schwefelsäure; auch beim Behandeln von Antimonsäurehydrat für sich, oder nach Zusatz von kohlensaurem Kali, mit überschüssiger Flusssäure bleibt die Antimonsäure als eine durchsichtige Gallerte zurück.

Antimonfluorid.

Antimonfluorür, Fluorantimon. Diese Verbindung hat die Formel SbF_3; sie ist früher von Berzelius [2]) und von Dumas [3]) dargestellt, später von Flückinger [4]) näher untersucht.

Das Fluorantimon lässt sich (auf trockenem Wege) durch Destillation von Quecksilberfluorid mit Antimon darstellen (Dumas). Zweckmässiger ist die Darstellung auf nassem Wege aus Metalloxyd und Flusssäure. Metallisches Antimon wird weder von reiner Flusssäure, noch merkbar beim Erhitzen mit einem Gemenge von Flussspath und Schwefelsäure angegriffen. Dagegen löst Antimonoxyd sich leicht und unter heftiger Wärmeentwickelung in wässeriger Flusssäure; beim langsamen Verdunsten der sauren Lösung bei etwa 70° bis 90° C. bilden sich meist grosse und regelmässige Krystalle von Antimonfluorid; beim

[1]) Nach Rammelsberg auch der von Bräunsdorf (Pogg. Annal. Bd. XL, S. 153).
[2]) Pogg. Annal. Bd. I, S. 34. — [3]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. XXXI, p. 435. — [4]) Pogg. Annal. Bd. LXXXVII, S. 245; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 248.

Digitized by Google

raschen Verdampfen der Lösung erhält man es in Prismen oder Schuppen.

Das Antimonfluorid bildet durchsichtige farblose rhombische Octaëder; durch Destillation erhalten, ist es eine schneeweisse feste Masse. Es raucht nicht an der Luft, aber zieht begierig Wasser an und zerfliesst; auch die wässerige Lösung raucht nicht an der Luft, sie schmeckt sauer, hintennach styptisch, sie wird durch überschüssiges Wasser nicht verändert. Nach Dumas verdampft das Antimonfluorid leichter als Schwefelsäure, aber weniger leicht als Wasser. Wenn das feuchte Fluorid an der Luft bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur verdampft, so geht Flusssäure fort, und es bildet sich ein in Wasser unlöslicher weisser Körper, wahrscheinlich ein Oxyfluorid, der sich aber leicht in Salzsäure oder Flusssäure wieder löst. Nach Flückinger blieb beim Destilliren von krystallisirtem (etwas feuchtem) Antimonfluorid in einer Platinretorte viel Antimonoxyd zurück, während im Halse der Retorte sich krystallinische Krusten von Antimonfluorid fanden.

Ein Antimonoxyfluorid, $SbF_3 + SbO_3$, ward erhalten beim Auspressen des krystallisirten feuchten Fluorids zwischen Fliesspapier; es ist weiss und nicht weiter zerfliesslich.

Das Antimonfluorid verhält sich gegen andere Fluoride elektronegativ, ähnlich dem Chlorid, und bildet mit ihnen zum Theil Doppelverbindungen, welche sich als Fluorsalze oder Fluorantimoniite betrachten lassen; mehrere solcher Verbindungen mit Fluoralkalimetallen sind von Flückinger dargestellt, hierbei verbinden sich 1, 2 oder 3 At. Fluoralkalimetall mit 1 At. Antimonfluorid. Beim Erhitzen an der Luft werden sie zersetzt, indem Antimonoxyd sich bildet. Mit einem Natriumblättchen umwickelt, zersetzen die trockenen von Flückinger untersuchten Salze sich durch einen heftigen Schlag unter Detonation und Feuererscheinung.

Ammonium-Antimonfluorid, Ammoniumfluorantimoniit: $2NH_4F . SbF_3$. Dieses Salz wird erhalten durch Auflösen von Antimonoxyd und kohlensaurem Ammoniak in überschüssiger Flusssäure und Abdampfen der Lösung. Auch wenn die Lösung eine grössere Menge von Fluorammonium enthielt, wird das Salz von der angegebenen Zusammensetzung erhalten. Es krystallisirt in wasserfreien rhombischen Tafeln oder Prismen; es zieht aus feuchter Luft Wasser an, und löst sich schon in 0,9 Wasser von gewöhnlicher Temperatur unter Erkältung; die Lösung ist sauer, sie greift Glas stark an, und wird von Alkohol und Aether gefällt. Das trockene Salz verändert sich nicht bei 13° C., durch rasches Erhitzen in offenen Platintiegeln lässt es sich vollständig verflüchtigen; beim langsamen Erhitzen wird es grösstentheils zersetzt, indem etwas Ammoniumfluorid sublimirt, und etwas Antimonoxyd zurückbleibt.

Kalium-Antimonfluorid, Kaliumfluorantimoniit: $2KF . SbF_3$. Zur Darstellung des Salzes wird Antimonoxyd und kohlensaures Kali in der nöthigen Menge mit überschüssiger Flusssäure versetzt; beim Abdampfen scheidet sich das Salz aus der concentrirten Lösung in kleinen Blättchen ab, oder beim langsamen Erkalten, sowie besonders, wenn die gesättigte Lösung bei 60° bis 70° C. verdunstet, bilden sich häufig dünne, aber grosse und durchsichtige rectanguläre Blättchen oder Tafeln. Zuweilen bilden sich auch spitze Octaëder oder rhombische Blättchen, die in der Flüssigkeit nach einigen Tagen un-

Digitized by Google

durchsichtig werden, beim Auflösen und Verdampfen aber die gewöhnlichen Krystalle geben. Das Kaliumantimonfluorid ist sauer, es hat einen sauren, hintennach zusammenziehenden Geschmack; es löst sich bei 13° C. in 9 Thln., bei Siedhitze in weniger als 2 Thln. Wasser; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Das trockene Salz verliert bei 120° C. nichts an Gewicht; bei Rothglühhitze schmilzt es, und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Das getrocknete Salz greift das Glas nicht an; das feuchte Salz ätzt es jedoch.

Ein zweites Kaliumantimonfluorid, $KF . SbF_3$, bildet sich beim Auflösen von Antimonoxyd und kohlensaurem Kali in Flusssäure; es krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in feinen seidenglänzenden Prismen, oder in grossen harten rhombischen Octaëdern, die an der Luft trübe werden; es löst sich schon in 2,8 Thln. Wasser.

Lithium-Antimonfluorid, Lithiumfluorantimoniit: $2LiF . SbF_3$. Das Salz krystallisirt schwierig, und nur in undeutlichen grossen Prismen, es braucht mehr als 20 Thle. Wasser zur Lösung.

Natrium - Antimonfluorid, Natriumfluorantimoniit: $3NaF . SbF_3$. Dieses Salz, einem basischen Antimonoxyd-Natron entsprechend, wird aus Antimonoxyd, Natron und Flusssäure dargestellt; es krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in kleinen glänzenden durchsichtigen Prismen. Das Salz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 14, bei Siedhitze in 4 Thln. Wasser, die Lösung reagirt sauer. Bei höherer Temperatur schmilzt das Salz. *Fe.*

Antimon, gediegen (natürliches). Metallisches Antimon, mit allen charakteristischen Kennzeichen dieses Metalles — mitunter auch zu rhomboëdrischen Krystallen ausgebildet — findet sich zu Andreasberg im Harz, zu Przibram in Böhmen, zu Sala in Schweden und zu Allemont in Frankreich. An allen diesen Orten kommt es aber nur in geringer, zu seiner bergmännischen Gewinnung und technischen Benutzung nicht hinreichenden Menge vor. Specif. Gewicht 6,6 bis 6,8. Pflegt kleine Beimischungen von Eisen, Silber, Arsen u. s. w. zu enthalten.

Th. S.

Antimonglanz s. Grauspiessglanzerz.

Antimonglas Spiessglanzglas, *Vitrum antimonii*, ein Schwefelantimon enthaltendes Antimonoxyd, ist ein, früher besonders zur Darstellung von Brechweinstein gebrauchtes, jetzt aber ziemlich obsolet gewordenes Präparat; es enthält wechselnde Mengen von Schwefelantimon und wird erhalten entweder durch Schmelzen unvollkommen gerösteter Antimonasche (S. 63) oder durch Schmelzen reiner Antimonasche mit Schwefelantimon und Ausgiessen der Masse auf eine eiserne Platte. Da der Tiegel beim Schmelzen stark angegriffen wird, so ist es zweckmässig, durch vorläufige Versuche im Kleinen sich zuerst zu überzeugen, dass das Gemenge passend ist zur Darstellung eines schönen Antimonglases. Die antimonige Säure der Antimonasche wird beim Schmelzen durch den Schwefel des Sulfids hierbei zu Antimonoxyd reducirt, während sich schweflige Säure entwickelt. Wäre die antimonige Säure rein, SbO_4, so wären auf 100 Thle. derselben 12,5 Thle. Schwefelantimon erforderlich, um sie in Antimonoxyd zu verwandeln; die Asche enthält meistens schon etwas mehr Sulfid, so dass noch etwas von letzterem in dem geschmolzenen Glase enthalten ist. Von der

Digitized by Google

Menge des Sulfids hängt die Farbe und Schmelzbarkeit des Productes ab. Ueberschuss des ersteren verringert, des letzteren vermehrt die Schmelzbarkeit. Das Antimonglas soll rubinroth und durchsichtig sein; es ist rothbraun bis gelblich wenn es zu wenig, und bleifarben und undurchsichtig wenn es zu viel Schwefelantimon enthält. Im ersteren Falle wird durch Schmelzen mit Zusatz von Schwefelantimon, im letzteren mit Zusatz von Antimonoxyd die richtige Eigenschaft erreicht. Antimonsäure enthält das Spiessglanzglas nicht, weil diese durch die Einwirkung des Schwefelantimons, unter Bildung von schwefliger Säure zu Antimonoxyd reducirt wird. Dass übrigens nicht lediglich von der Zusammensetzung, sondern von gewissen Molekulareigenschaften die Farbe und Durchsichtigkeit des Antimonglases abhänge, hat H. Rose[1]) gezeigt. Eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, die bei äusserst langsamem Erkalten krystallinisch und von grauschwarzer Farbe, und als ein Halbleiter der Elektricität erhalten wurde, war durch schnelles Erkalten glasartig und röthlich und ein Nichtleiter der Elektricität geworden. Durch Schmelzen und Ausgiessen in kaltes Wasser wird leicht eine vollkommen glasartige (amorphe) Masse erhalten. *By.*

Antimonige Säure, antimonsaures Antimonoxyd (*Acidum stibiosum*), SbO_4 oder $SbO_3 . SbO_5$. Dieser Körper bildet sich beim Erhitzen sowohl des metallischen Antimons als des Schwefelantimons und Antimonoxyds an der Luft, wie durch Glühen der Antimonsäure, die Sauerstoff entwickelt unter Zurücklassung dieser Verbindung. Man stellt dieselbe rein dar durch starkes Glühen des salpetersauren Antimonoxyds oder der Antimonsäure; ein meistens unreines Präparat ist die durch Rösten von Schwefelantimon erhaltene Antimonasche (s. d.). Die reine Verbindung stellt ein weisses, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdendes Pulver dar, das in der Flamme des Löthrohrs lebhaft leuchtet, nicht schmelzbar ist und nicht verflüchtigt werden kann. Sie ist nicht löslich in Wasser, soll befeuchtet Lackmus röthen, ihr specif. Gewicht ist 6,69 nach Karsten. Mit reducirenden Substanzen erhitzt, wird sie viel schwieriger in metallisches Antimon verwandelt als das Antimonoxyd. Mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium in gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, bleibt sie unverändert, gekocht damit löst sie sich, und aus der Lösung wird durch Säuren die Verbindung SbS_4, oder richtiger vielleicht $SbS_3 . SbS_5$, niedergeschlagen.

Dieser früher als antimonige Säure angesehene Körper soll, nach Berzelius, durch Zersetzen seiner Verbindungen mit Alkali durch eine Säure, ein weisses, Lackmus röthendes Hydrat bilden, $SbO_4 . HO$ ($SbO_3 . SbO_5 . 2HO$?), welches in Wasser etwas mehr löslich sein soll als Antimonoxyd.

Die antimonige Säure geht mit Kali und Natron Verbindungen ein. Mit ersterem erhält man eine solche durch Schmelzen derselben mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali, Ausziehen mit kaltem Wasser, Behandeln mit kochendem, Verdampfen der Lösung zur Trockne, wodurch eine gelbliche unkrystallinische Salzmasse erhalten wird, die auf 1 At. SbO_4 1 At. KO enthalten und aus deren Lösung durch Versetzen

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIX, S. 316; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 259; Pharm. Centralbl. 1853, S. 889.

Digitized by Google

mit wenig Säure eine andere Verbindung, $2\,SbO_4 . KO$, niedergeschlagen werden soll. Diese Verhältnisse sind mit der Ansicht, dass ein SbO_4 als selbständige Verbindung nicht existire, sondern als antimonsaures Antimonoxyd, $SbO_3 . SbO_5$, anzusehen sei, nicht in Einklang, und bedürfen, sowie die Verbindung mit Wasser, einer näheren Untersuchung. Für die Ansicht, dass die antimonige Säure antimonsaures Antimonoxyd sei, führt Berzelius an, dass die Lösung derselben in Salzsäure, in viel Wasser getröpfelt, anfangs nur Antimonoxyd abscheide, während Antimonsäure gelöst bleibt; und dass ferner beim Kochen von antimoniger Säure mit Weinstein und Abdampfen der Lösung zuerst Brechweinstein krystallisire, und in der Mutterlauge ein gummiartig eintrocknendes Salz von Weinsäure, Antimonsäure und Kali zurückbleibt. *(V.) Fe.*

Antimonjodsulfid s. Antimonsulfid S. 124.

Antimonjodid, Antimonjodür, SbI_3. Schon bei gewöhnlicher Temperatur vereinigen sich die beiden Körper beim Zusammenreiben unter Erwärmung, die ersten Mengen des in das Jod eingetragenen Antimonpulvers machen dasselbe flüssig; man fügt das Antimon allmälig bis zur Sättigung hinzu und erwärmt die, einen kleinen Ueberschuss von Antimon enthaltende Masse in einer Retorte mit Vorlage und destillirt davon die Verbindung ab. Diese ist krystallinisch braunroth, in Pulverform zinnoberroth, wird erwärmt zuerst weich, dann flüssig, hat in diesem Zustande dunkelgranatrothe Farbe, entwickelt violettrothe Dämpfe, die bei stärkerem Erhitzen mehr scharlachroth werden, und sublimirt zuletzt als scharlachrother Anflug oder destillirt in flüssigem Zustande über. Der Siedepunkt liegt nicht weit über dem Schmelzpunkt der Verbindung. Concentrirte Schwefelsäure scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur, Salpetersäure beim Erhitzen Jod ab. Das Antimonjodid wird durch Wasser zersetzt in eine rothgelbe Lösung von Antimonjodid in wässerigem Jodwasserstoff und in niederfallendes

Antimonoxyjodid.

ein blassgelbes Pulver. Es ist wahrscheinlich analog dem Antimonoxychlorid zusammengesetzt; Brandes und Böttger halten es aber für ein Antimonjodür, SbI_2, dem nur etwas Antimonoxyd beigemischt ist. Es hält aber auch noch Wasser bei einer Temperatur zurück, bei welcher es schon beginnt sich zu zersetzen, bei höherer Temperatur verflüchtigt sich Antimonjodid und Antimonoxyd bleibt zurück. Es verliert durch Waschen mit Wasser Jod, reine und kohlensaure Alkalien bilden Jodalkalimetall und lassen Antimonoxyd zurück.

Ein anderes basisches Antimonjodid [1]) soll sich aus Brechweinsteinlösung auf Zusatz von Jod in goldgelben Flittern abscheiden; es entsteht zuerst eine weisse Färbung von Antimonoxyd, welches erst mit der Zeit sich in das gelbe basische Antimonjodid verwandelt. Krystallinisch erhält man die Verbindung, wenn man eine concentrirte Brechweinsteinlösung mit Weinsäure ansäuert, und dann so lange mit alkoholischer Jodlösung versetzt, als sie sich noch entfärbt. Man darf aber nicht zu viel Weinsäure nehmen, weil die Verbindung darin auflöslich ist. 2 Thle. Brechweinstein mit 1 Thl. Jod versetzt und mit

[1]) Preuss, Pharm. Centralbl. 1839, S. 311.

Digitized by Google

kaltem Wasser zu einem Brei angerührt, liefert dieselbe Verbindung. Beim Erwärmen löst sich alles Jod auf.

Wird Chlorantimon mit Jodkaliumlösung gemengt, abgedampft, wieder mit Wasser übergossen und dies mehrmals wiederholt, so erhält man dieselbe Verbindung aus $SbI_3 + 5\,SbO_3$ bestehend. Sie sieht dem Jodblei sehr ähnlich. Salzsäure löst sie leicht unter brauner Färbung der Flüssigkeit durch in Freiheit gesetztes Jod. Auch in Weinstein und Weinsäure ist sie etwas löslich. Salpetersäure fällt Antimonoxyd. Schwefelsäure wirkt nur langsam darauf ein. Von Kalilauge und Schwefelammonium wird sie leicht gelöst. Die Hitze zersetzt die Verbindung.

Gleichzeitig mit der gelben bildet sich häufig eine nicht näher untersuchte braunrothe, 21,4 Proc. Antimon enthaltende krystallinische Verbindung [1]). *(V.) By.*

Antimonit, syn. mit **Grauspiessglanzerz**.

Antimonium crudum, syn. **Antimonsulfid, krystallinisches**.

Antimonium diaphoreticum, schweisstreibendes Spiessglanzoxyd, *Antimonium seu Kali stibicum*, *Cerussa antimonii*, *Calx antimonii alba*, *Stibium oxydatum album*.

Ein pharmaceutisches Präparat, das, obwohl wenig mehr in Gebrauch, noch in den neuesten Pharmakopöen aufgenommen und der Hauptsache nach antimonsaures Kali ist. Man stellt es durch Verpuffen von Antimon oder Antimonsulfid mit Salpeter als eine weisse Masse dar, das *Antimonium diaphoreticum non ablutum*, ein Gemenge von salpetersaurem, salpetrigsaurem und antimonsaurem Kali (und bei Anwendung des Sulfids auch von schwefelsaurem Kali) neben Antimonoxyd-Kali, wenn zu wenig Salpeter angewendet war; von diesen Salzen werden die löslichen durch Waschen entfernt, wobei dann das *Antimonium diaphoreticum ablutum*, antimonsaures Kali und allenfalls Antimonoxyd-Kali zurückbleibt. Die sechste Auflage der preussischen Pharmakopöe giebt zur Darstellung dieses Körpers folgende Vorschrift. Feingepulvertes Antimonmetall wird mit der doppelten Menge reinen gestossenen Salpeter gemengt, und portionenweise in einen weissglühenden Tiegel geworfen und nach jedem Eintragen einer Portion gewartet, bis die Oxydation erfolgt, und so fortgefahren bis der Tiegel gefüllt ist. Nun wird derselbe etwa eine halbe Stunde im Weissglühen erhalten, und der teigige noch warme Inhalt in ein porcellanenes Gefäss, das gewöhnliches Wasser enthält, eingetragen, damit die Masse darin zerfalle. Der sich ergebende Bodensatz wird mit Wasser so lange abgespült, als in dem Aussüsswasser noch salpetersaures und salpetrigsaures Kali zu entdecken ist, dann auf einem Filter gesammelt und in einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet, zu Pulver zerrieben und in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Das Präparat, das *Antimonium diaphoreticum ablutum*, soll weiss von Farbe, geruch- und geschmacklos und frei von salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali sein. Berzelius und O. Figuier thaten dar, dass in dem Präparat immer neben antimonsaurem Kali niedrigere Oxydationsstufen

[1]) Stein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 48.

Digitized by Google

des Antimons enthalten seien, empfehlen daher, eine etwas grössere als die vorgeschriebene Salpetermenge anzuwenden, um reines antimonsaures Kali zu gewinnen. Weil auch dann noch das Resultat unsicher, schlägt Mohr in seinem Commentar zur preuss. Pharmacopöe vor, das getrocknete Pulver nochmals mit Salpeter zu glühen und auszuwaschen. Ein Gehalt von Antimonoxyd-Kali ertheilt dem *Antimonium diaphoreticum* brechenerregende Wirkungen, und es liefert alsdann durch Digestion mit Weinstein und Wasser, Filtriren und Eindampfen Brechweinstein (vergl. antimonsaures Kali bei Antimonsaure Salze).

By.

Antimonkermes. Ein früher für die Arzneikunde sehr wichtiges, jetzt verhältnissmässig nur wenig gebräuchliches Präparat, welches nach seiner Darstellung entweder reines amorphes Antimonsulfid ist, oder Antimonsulfid mit nach den Umständen wechselnden Mengen Antimonoxyd, was auf seine arzneiliche Wirksamkeit von dem entschiedensten Einfluss ist. Die älteren Vorschriften liefern einen oxydhaltenden Kermes; die späteren Vorschriften beabsichtigten häufig die Darstellung eines oxydfreien Kermes; da aber mit dem Sulfid leicht Oxyd sich abscheidet, und da auch das amorphe Sulfid im feuchten Zustande sich schon an der Luft oxydirt, besonders in der Wärme, so ist der trockene Kermes meist immer oxydhaltig, wenn er nicht mit Weinsäure behandelt ward. Ein oxydfreier Kermes wird daher nur durch Behandeln des gewöhnlichen Präparats mit wässeriger Weinsäure in gelinder Wärme und rasches Trocknen am Besten bei Abschluss der Luft erhalten; ein Kermes mit bestimmtem Gehalt an Oxyd wird am sichersten durch Mischen von reinem Sulfid mit Oxyd dargestellt (s. Antimonsulfid, amorphes).

Antimonkupferglanz s. Kupferantimonglanz Bd. IV.

Antimonleber, Hepar antimonii, Sulfantimoniite der Alkalimetallsulfurete s. unter Antimonsulfid S. 124 u. 125.

Antimonlegirungen. Das Antimon verbindet sich mit den meisten Schwermetallen, und zwar gewöhnlich ganz leicht auf directem Wege durch Zusammenschmelzen, und macht sie spröder und härter. Die Legirungen mit vorwaltendem Antimongehalt sind meist weiss. Auch Leichtmetalle gehen mit dem Antimon Verbindungen ein, so namentlich die Metalle der Alkalien. Mehrere der Verbindungen des Antimons mit anderen Schwermetallen kommen natürlich vor.

Antimon-Arsen findet sich natürlich (s. bei Arsen). Durch Zusammenschmelzen von 7 Thln. Antimon mit 1 Thl. Arsen wird eine graue harte, sehr spröde und leichtflüssige Masse, durch Zusammenschmelzen von 15 Thln. Antimonpulver mit 2 Thln. Arsen eine ebenfalls spröde, leicht schmelzbare, von Farbe weisse Verbindung erhalten, die in der Weissglühhitze alles Arsen verliert.

Antimon-Blei. Beide Metalle lassen sich in allen möglichen Verhältnissen zusammenschmelzen, das Antimon ertheilt dem Blei Härte (Hartblei); die Legirung aus gleichen Theilen beider Metalle ist spröde, klingend; 12 Thle. Blei auf 1 Thl. Antimon stellt eine streckbare Legirung, die etwas härter als Blei ist, dar. Die wichtigste Verwendung

Digitized by Google

der Antimonbleilegirungen ist die zu Buchdruckerlettern, die Verhältnisse, in welchen beide Metalle genommen werden, wechseln zwischen 16 Thln. Blei auf 1 bis 4 Thle. Antimon, das häufigst vorkommende Verhältniss entspricht 17 bis 20 Proc. Antimon. Es werden den Legirungen zum genannten Zweck zuweilen noch andere Metalle zugesetzt, z. B. Wismuth im Verhältniss von 10 Thln. Blei, 2 Thln. Antimon, 1 Thl. Wismuth, oder für Stereotypplatten $^1/_{80}$ bis $^1/_{50}$ Zinn. Auch wird zu Letternmetall der Antimonbleilegirung zuweilen 1 bis 2 Proc. Kupfer zugegeben, welches aber bewirken soll, dass die heisse, mit Feuchtigkeit, z. B. feuchten Formen, in Berührung kommende Masse sehr leicht spritzt. Eihe etwas antimonreichere Legirung als das Letternmetall soll zu Zapfenlagern leicht verwendbar sein. Das specif. Gewicht der Antimonbleilegirungen liegt über dem berechneten mittleren specif. Gewicht, es findet also Zusammenziehung statt.

Antimon-Eisen. Die beiden Metalle lassen sich beim Erhitzen ohne Feuererscheinung mit einander verbinden. Bei der Darstellung des metallischen Antimons aus natürlichem Schwefelantimon mit Eisen erzeugt sich, wenn auf 1 Aeq. Antimonsulfid mehr als 3 Aeq. Eisen vorhanden sind, neben dem Schwefeleisen etwas eisenhaltendes Antimon (*Regulus antimonii martialis*). Die Verbindung beider Metalle ist wenig magnetisch, spröde, hart, weiss, leichtflüssiger als Roheisen. Das Gemisch von 1 Thl. Eisen auf 2 Thle. Antimon soll beim Feilen Funken sprühen. Ein ganz geringer Gehalt von Antimon (0,23 Proc.) ertheilt dem gefrischten Eisen die Eigenschaften des Kalt- und Rothbruches.

Antimon-Gold. Das Antimon verbindet sich sehr leicht mit Gold, letzteres nimmt im geschmolzenen Zustande sogar Antimondämpfe auf. Ein Gemisch von 9 Thln. Gold auf 1 Thl. Antimon ist sehr spröde, weiss und hat porcellanartigen Bruch. Das Gold kann schon durch einen Antimongehalt von etwa $^1/_{2000}$ seine Dehnbarkeit verlieren. Das Antimon wird durch Erhitzen unter Luftzutritt leicht aus der Legirung ausgetrieben.

Antimon-Kalium. Das Kalium verbindet sich mit Antimon noch unter der Schmelzhitze des letzteren unter Feuererscheinung. Man kann eine Verbindung der beiden Metalle auf verschiedenen Wegen darstellen. Durch Erhitzen von metallischem Antimon oder geröstetem Antimonsulfid mit gleich viel Weinstein während zwei Stunden in verschlossenem Tiegel soll eine 5 Proc. Kalium haltende Legirung gewonnen werden. Auch durch Glühen von Brechweinstein (den man an der Luft vorher so lange erhitzt hatte, bis er verglimmt) in einem Tiegel für sich oder mit 10 Proc. Salpeter versetzt, wird eine Legirung beider Metalle erhalten, während der nicht vorher geröstete Brechweinstein nur eine schwarze pyrophorische Masse liefert.

Löwig und Schweitzer bereiteten sich, behufs der Darstellung organischer Antimonverbindungen, grössere Quantitäten von Antimonkalium durch Mengen von 5 Thln. rohem Weinstein mit 4 Thln. Antimonpulver, langsames Erhitzen in einem bedeckten Tiegel bis zur Verkohlung des Weinsteins, einstündiges Weissglühen und langsames Erkaltenlassen in einem luftdicht verschlossenen Ofen. Es wird auf diese Art ein krystallinischer Regulus gewonnen, der 12 Proc. Kalium enthält, der Wasser heftig zersetzt, an der Luft sich nur langsam oxydirt, beim Zerreiben zu Pulver aber sich erwärmt und entzün-

Digitized by Google

det, was jedoch verhindert werden kann, wenn man beim Reiben 2 bis 3 Thle. feinen Quarzsand zusetzt.

Es kann auch zur Darstellung der Legirung Antimon mit kohlensaurem Kali und Kohlenpulver geglüht werden. Mit grösserem Kohlezusatz erlangt man die Bildung lockerer, kohlereicher, sehr pyrophorischer Substanzen, ein ziemlich dichtes metallisches Gemenge aber soll gewonnen werden, wenn auf 6 Thle. Antimon 5 Thle. kohlensaures Kali und 1 Thl. Kohlenpulver angewendet wurde.

Das Antimon-Kalium ist weich, ziemlich leicht schmelzbar, spröde, von feinkörnigem Gefüge, lässt sich bei grösserem Kaliumgehalt etwas ausplatten, entzündet sich namentlich im gepulverten Zustande sehr leicht und entwickelt unter Wasser Wasserstoffgas.

Antimon-Kobalt. Die beiden Metalle im Verhältniss von 1 Thl. Kobalt zu 2 Thln. Antimon im pulverförmigen Zustande und erwärmt zusammengebracht, verbinden sich unter Feuererscheinung zu einer eisengrauen Masse.

Antimon-Kupfer. Die Verbindung beider Metalle erfolgt beim Zusammenschmelzen ohne Feuererscheinung. Die Legirung aus gleichen Theilen ist blassviolet, sehr spröde, und hat blätteriges Gefüge. Ein Gehalt von 0,15 Proc. Antimon soll das Kupfer, nach Karsten, etwas kaltbrüchig und sehr rothbrüchig machen.

Antimon-Kupfer-Blei. Die drei Metalle im Verhältniss von 82 Thln. Kupfer, 9 Thln. Blei und 9 Thln. Antimon vereinigt, liefern Spiegelmetall.

Antimon-Natrium. Die Bildung der hierher gehörenden Verbindungen und ihre Eigenschaften kommen sehr nahe mit jenen des Antimon-Kaliums überein.

Antimon-Nickel, NiSb, findet sich als ein durch Sublimation entstandenes Hüttenproduct, in langen hexagonalen Prismen krystallisirt. Die Verbindung, der Formel Ni_2Sb entsprechend, kommt als Mineral vor (vergl. Nickelantimon). Werden 2 Aeq. Nickel mit 1 Aeq. Antimon zusammengeschmolzen, so erhält man unter Feuererscheinung eine unmagnetische, der natürlichen Verbindung in den Haupteigenschaften entsprechende Masse.

Antimon-Platin. Platinschwamm lässt sich mit seinem doppelten Gewicht Antimonpulver unter lebhaftem Erglühen vereinigen und bildet damit durch stärkere Erhitzung eine hellstahlgraue spröde feinkörnige Masse, die, an der Luft längere Zeit erhitzt, unter Zurücklassung des Platins alles Antimon verliert.

Antimon-Quecksilber (s. Amalgam).

Antimon-Silber. Es findet sich natürlich eine der Formel Ag_4Sb entsprechende Verbindung (vergl. Antimonsilber). Die beiden Metalle liefern durch Zusammenschmelzen ein silberweisses sprödes Gemisch, das eine geringere Dichtigkeit hat als die durch Rechnung sich ergebende mittlere. Es verliert beim Erhitzen an der Luft das Antimon und lässt das Silber zurück.

Antimon-Zink. Die Verbindung beider Metalle erfolgt ohne Lichtentwickelung beim Zusammenschmelzen sehr leicht, das Gemisch ist spröde und stahlfarben. Die Legirung, welche 57 Proc. Antimon enthält, zersetzt, nach Cooke [1]), siedendes Wasser viel heftiger als

[1]) Sillim. Americ. Journ. [2.] T. XVIII, p. 229; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 90.

Digitized by Google

alle anderen Legirungen der beiden Metalle. Es soll eine 50 Proc. Antimon haltende Antimonzinklegirung, mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure behandelt, bald wegen niedergeschlagenen Antimons aufhören in der Säure sich aufzulösen, nach dem Abwaschen des Antimonpulvers aber in kochendem Wasser so reichlich Wasserstoffgas entwickeln, dass Cooke dieselbe zur Darstellung reinen Wasserstoffgases (reines Antimon vorausgesetzt) empfiehlt. Die Verbindung mit 57 Thln. Antimongehalt betrachtet Cooke als Zn_3Sb („Stibiotrizincyl"), sie soll durch Schmelzen, theilweises Erstarrenlassen und Entfernen des noch flüssigen Antheils in silberweissen rhombischen, an den Kanten abgestumpften Säulen, die über die Kanten Winkel von 117° und 63° haben, erhalten werden. Auf ähnliche Weise kann man, nach Cooke, aus einer 33 Proc. Zink enthaltenden Legirung Krystalle der Formel Zn_2Sb entsprechend erhalten.

Antimon-Zinn. Man erhält die Legirungen beider Metalle durch unmittelbares Zusammenschmelzen ohne Feuererscheinung. Früher hat man durch Schmelzen von Antimonsulfid mit Zinn den sogenannten *Regulus antimonii jovialis* erhalten. Eine Verbindung, die aus 90 Zinn auf 10 Antimon besteht, ist unter dem Namen des zu Geschirren und anderen Gegenständen vielfach gebrauchten Britanniametalls bekannt. In den so benannten Metallcompositionen des Handels sind zwar auch häufig noch andere Metalle in geringer Menge durch Analyse nachgewiesen worden (s. unten), es scheinen dieses jedoch mehr zufällige Beimengungen zu sein.

Antimon-Zinn-Kupfer, 16,25 Antimon auf 81,90 Zinn und 1,84 Kupfer, oder 9,20 Antimon auf 90,71 Zinn und 0,9 Kupfer kommen beide als Britanniametall vor.

Das Lagermetall von Dawrence enthält 4 Thle. Kupfer, 6 Thle. Zinn und 8 Thle. Antimon, ein von Karmarsch untersuchtes Lagerfuttermetall 1 Thl. Antimon, 3 Thle. Kupfer und 10 Thle. Zinn.

Antimon-Zinn-Kupfer-Wismuth. Es kommt ein Britanniametall vor, in welchem 89,3 Proc. Zinn, 7,14 Proc. Antimon, 1,78 Proc. Wismuth und 1,78 Proc. Kupfer gefunden wurde. In dem sogenannten Pewter wechselt die Zusammensetzung, man kennt eine Legirung aus 4 Thln. Kupfer, 50 Thln. Zinn, 4 Thln. Antimon und 1 Thl. Wismuth, und eine andere, die bei übrigens gleichbleibenden Mischungsverhältnissen nur die halbe Kupfermenge enthält.

Antimon-Zinn-Zink-Kupfer. Diese vier Metalle finden sich auch in Britanniametall genannten Legirungen, jedoch nur 1 Proc. Kupfer, ½ Proc. Zink auf die sonst aus Antimon und Zinn bestehende Masse.

Antimon-Zinn-Wismuth-Blei. Das Queensmetall besteht aus 9 Thln. Zinn, 1 Thl. Blei, 1 Thl. Wismuth und 1 Thl. Antimon. Ein Metallgemisch, besonders geeignet zum Abklatschen von Perrotineformen, enthält 48 Thle. Zinn, 32,5 Thle. Blei, 9 Thle. Wismuth und 10,5 Thle. Antimon. *By.*

Antimonleuchtstein. So ward früher ein Calcium-Antimonsulfid haltendes Product genannt, welches durch starkes einstündiges Glühen von feingepulvertem Schwefelantimon mit gereinigten Austernschalen erhalten wird; die dabei erhaltenen weissen Stücke leuchten durch Insolation. *Fe.*

Digitized by Google

Antimonnickel, Antimonnickelkies, s. Nickelantimon, Nickelantimonglanz.

Antimonocker, s. antimonsaures Bleioxyd S. 111.

Antimonoxychlorid, -oxyjodid, -oxysulfid s. unter Antimonchlorid, -jodid, -sulfid.

Antimonoxyd, SbO_3, antimonige Säure von Berzelius. Spiesglanzoxyd, früher auch als Antimonoxydul oder unterantimonige Säure bezeichnet; *Antimonium* s. *Stibium oxydatum*. Diese Verbindung findet sich natürlich als Weissspiessglanzerz oder Antimonblüthe; namentlich sind in neuerer Zeit bedeutende Lager des natürlichen Oxyds im nördlichen Afrika, in der Provinz Constantine gefunden worden, so dass es von dort sogar in den Handel gebracht ist, im Jahre 1850 bis 1851 sollen 3082 Centner von dort geliefert sein.

Das Antimonoxyd bildet sich beim Erhitzen des Metalls und verschiedener Verbindungen desselben an der Luft; es wird erhalten durch Zerlegung von Antimonoxydsalzen oder von Antimonchlorid. Lässt man glühend vor dem Löthrohr geschmolzenes Antimon auf der Kohle erkalten, so umgiebt sich beim Erkalten die Metallkugel mit einem Netzwerk von Antimonoxydkrystallen.

Man besitzt die mannigfaltigsten Vorschriften zur Darstellung von Antimonoxyd. Die Vorzüge, welche die eine oder andere hat, sind nach der Verwendung des Oxyds zu beurtheilen. Meistens wählt man zur Bereitung von Antimonoxydpräparaten nicht reines Oxyd, sondern die basischen Verbindungen dieses Körpers mit Säuren oder mit anderen Materien.

Das reinste Antimonoxyd erhält man durch Digestion von 20 Thln. Algarothpulver (s. S. 66) mit einer Auflösung von 1 Thl. kohlensaurem Natron in 20 Thln. Wasser und sorgfältiges Auswaschen; die kleine Quantität Chlorid, welche diesem Präparate anhing, wird durch das kohlensaure Alkali zerlegt, und es bleibt reines Oxyd (H. Rose). Aus der sauren Flüssigkeit, welche bei der Darstellung des Algarothpulvers bleibt, kann man durch vorsichtigen Zusatz von Kreide bis zur Neutralisation noch eine, verhältnissmässig aber unbedeutende Quantität mit etwas kohlensaurem Kalk gemengtes Antimonoxyd erhalten.

Man kann auch 3 Thle. reines höchst feingepulvertes Antimon in einer Porcellanschale mit 7 Thln. reinem Schwefelsäurehydrat so lange erhitzen, bis alle metallischen Theile verschwunden sind. Das Metall oxydirt sich hierbei auf Kosten der Schwefelsäure, es entweicht schweflige Säure, und es bleibt neutrales schwefelsaures Antimonoxyd in Gestalt einer weissen Salzmasse. Sie wird nun mit Wasser behandelt, zuerst mit kaltem, zuletzt mit kochendem; den weissen unauflöslichen Rückstand von basisch-schwefelsaurem Antimonoxyd digerirt man jetzt mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron oder Kali, wodurch alle Schwefelsäure entzogen wird. Nach vorhergegangenem vollständigen Auswaschen hat man reines Oxyd, welches mit kleinen Theilen metallischem Antimon gemengt sein kann, wenn die Oxydation nicht vollkommen war. Die ersten Waschwasser ent-

Digitized by Google

halten noch Antimonoxyd, allein seine Quantität belohnt den Aufwand von Alkali nicht, welchen man nöthig hätte, um es niederzuschlagen.

Die gewöhnlich empfohlene Methode, das Metall durch Oxydation mit Salpetersäure in basisch salpetersaures Salz zu verwandeln und diesem durch Waschen mit Wasser die Säure zu entziehen, ist unzweckmässig, sobald hinreichend Säure vorhanden ist, um alles Antimon zu oxydiren, indem hierbei die Bildung von antimoniger Säure oder Antimonsäure nicht vermieden werden kann. Diese beiden Säuren geben, ihrer Schwer- oder Unauflöslichkeit wegen, in allen Anwendungen des Oxyds einen, nach ihren Quantitäten, mehr oder minder bedeutenden Verlust.

1 Thl. Antimon mit 4 Thln. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht und 8 Thln. Wasser dürfen selbst gekocht werden, ohne bei der unzureichenden Menge Salpetersäure die Bildung von Antimonsäure befürchten zu müssen, da das überschüssige Metall hier die Bildung derselben verhindert. Das Präparat erscheint hierdurch zwar grau (*Stibium oxydatum griseum*), aber die kleine Menge metallischen Antimons schadet zu den meisten Verwendungen nichts. Durch Auswaschen mit heissem Wasser wird alles Eisen-, Blei- und Kupfersalz und selbst die arsenige Säure bis auf eine geringe Spur entfernt.

Unreines Oxyd erhält man durch Schmelzen von Spiessglanzasche mit oder ohne Zusatz von Schwefelantimon (s. Antimonglas).

Früher bereitete man das Oxyd durch anhaltendes Schmelzen des Metalls bei Luftzutritt in schiefstehenden, hohen Tiegeln; das Metall verbrennt und es bildet sich eine krystallinische Decke von Oxyd, welches bei höherer Temperatur sublimirt und sich in dem oberen Theile des Tiegels in Gestalt blendend weisser, sehr glänzender Nadeln (*Flores antimonii*) anlegt. Man kann sich nach dieser Methode das Oxyd ziemlich leicht und in beliebiger Menge darstellen, und keine der vorher beschriebenen Methoden liefert es von so ausgezeichneter Schönheit.

Preuss [1]) empfiehlt, in einem glühenden Tiegel ein Gemenge von 74 Thln. Antimon, 39 Thln. Salpeter und 34 Thln. doppelt-schwefelsaurem Kali rasch nach einander einzutragen, den Tiegel bedeckt einige Zeit lang im Glühen zu erhalten und die Masse, in der sich Nadeln von Antimonoxyd zeigen, erst mit reinem, dann mit Schwefelsäure haltendem, dann wieder mit reinem Wasser auszukochen, wodurch ein von Arsen freies, aber Eisen haltendes Oxyd erhalten wird.

Hornung [2]) stellt zum Zweck der Brechweinsteinbereitung das Antimonoxyd dar durch Mischen von 15 Thln. fein gestossenem Schwefelantimon mit 36 Thln. concentrirter Schwefelsäure, Erhitzen bis nur noch Schwefelsäure verdampft, Waschen und Zerlegen mit kohlensaurem Natron, wie oben bei der Bereitung aus schwefelsaurem Antimonoxyd angegeben ist.

Das Antimonoxyd, sowohl das natürliche wie das künstliche krystallisirt in zweierlei nicht auf einander zurückführbaren Formen. Beim natürlichen Weissspiessglanzerz und bei dem durch Verbrennung des Metalls erhaltenen sind Nadeln, dem rectorhombischen System angehörig, beobachtet worden. Octaëder waren von Bonsdorf und Mitscherlich am sublimirten Antimonoxyd, von Wöhler und von H. Rose an solchem beobachtet, das sich beim Erkalten einer heissen

---

[1]) Annal. d. Pharm. Bd. XXXI, S. 197. — [2]) Arch. f. Pharm. [2.] Bd. L, S. 47.

Digitized by Google

Lösung des Antimonoxyds in Aetzkali absetzte, und Senarmont fand, dass das Antimonoxyd von der Grube Gued Hamimim in der Provinz Constantine, nach ihm Senarmontit genannt, ebenfalls in regulären Octaëdern vorkomme. Das Antimonoxyd ist also wie die arsenige Säure ein dimorpher Körper und in jeder der beiden vorkommenden Formen isomorph (isodimorph) mit derselben. Das specifische Gewicht des Antimonoxyds ist = 5,56 (natürliches), = 5,77 (künstlich bereitet). Es ist weiss, undurchsichtig bis durchscheinend, perlglänzend bis demantglänzend, beim Erhitzen wird es gelb, ist erkaltet aber wieder weiss. Es schmilzt in schwacher Rothglühhitze zu einer gelblichen oder graulichen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch, mattweiss seidenglänzend wird. Bei höherer Temperatur ist es flüchtig und sublimirt in Nadeln. Unter Luftzutritt geglüht, nimmt es Sauerstoff auf, in antimonige Säure übergehend. Es hat brechenerregende Wirkung. In Wasser ist es kaum löslich, auch Salpetersäure löst es kaum merkbar; dagegen löst es sich reichlich in Salzsäure, in Weinsäure und vielen organischen Säuren; mit Schwefelantimon ist es in allen Verhältnissen zusammenschmelzbar. Durch Kalium, Kohle, Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas, Cyankalium wird es in der Glühhitze zu Antimonmetall reducirt.

Die Prüfung des Antimonoxyds auf fremde Metalle ist vorzunehmen wie die des metallischen Antimons (S. 51). Es kann, von der Darstellung herrührend, Chlor, oder Schwefelsäure, oder Salpetersäure enthalten; diese gehen, wenn das Antimonoxyd mit einer Lösung kohlensauren Natrons digerirt wird, in Lösung, welche nach dem Sättigen mit Salpetersäure weder durch salpetersaures Silberoxyd (Chlor), noch durch Chlorbarium (Schwefelsäure) einen Niederschlag geben darf. Mit Schwefelsäure und schwefelsaurer Indigolösung versetzt und erwärmt, darf keine Entfärbung eintreten (Salpetersäure). Das Antimonoxyd soll in Weinsäure ohne Rückstand löslich sein, ein grauer metallischer Rückstand deutet auf metallisches Antimon, ein weisser oder gelblicher kann Antimonsäure oder Schwefel sein, letzterer ist verbrennlich. Das Antimonoxyd verbindet sich mit Säuren (s. Antimonoxydsalze), aber auch mit Alkalien, weshalb das Oxyd auch als antimonige oder unterantimonige Säure bezeichnet ward. Wird auf nassem Wege dargestelltes Antimonoxyd mit kaustischem Alkali digerirt, so bildet sich eine schwere, körnig krystallinische, weisse Verbindung, welche sich schwierig in Wasser löst; sie ist in kochender verdünnter Alkalilösung ziemlich leicht, in concentrirten Laugen sehr schwer löslich; an der Luft ziehen die Lösungen Kohlensäure aber auch Sauerstoff an unter Abscheidung von krystallinischem antimonsauren Alkali. Auch beim Schmelzen von Antimonoxyd mit Alkalihydrat entstehen in Wasser lösliche Verbindungen. Kohlensaure Alkalien werden vom Antimonoxyd auf nassem Wege selbst beim Kochen nur schwierig zerlegt; beim Schmelzen damit entweicht die Kohlensäure, und es entstehen Verbindungen, die bei Ueberschuss von Antimonoxyd leicht schmelzbar sind; Wassser entzieht ihnen das Alkali vollständig unter Zurücklassung des Metalloxyds; bei starker Hitze werden diese Verbindungen zersetzt, besonders bei Ueberschuss an Alkali, indem sich antimonsaures Salz bildet und Antimonmetall abscheidet. *(J. L.) By.*

Antimonoxydhydrat. Das Antimonoxyd bildet mit Was-

Digitized by Google

ser ein Hydrat, das Antimonoxydhydrat, nach Schaffner [1]) bei 100° C. getrocknet = $SbO_3 . 2 HO$. Man glaubte lange Zeit, das Antimonoxyd sei unfähig, mit Wasser ein Hydrat zu bilden. Fresenius stellte ein solches auf die Weise dar, dass er zu einer kochenden Lösung von Antimonsulfhydrat in Kalilauge so lange eine Auflösung von Kupfervitriol zusetzte, bis eine abfiltrirte Probe mit Säuren versetzt keinen orangefarbenen, sondern einen weissen Niederschlag erzeugte. Die Lösung wurde von dem Schwefelkupfer abfiltrirt und mit Essigsäure so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand, filtrirt und ausgewaschen.

Fe.

Antimonoxydsalze. Das Antimonoxyd ist das einzige Oxyd des Antimons, welches basische Eigenschaften hat, es ist eine schwache Basis und verbindet sich mit Säuren zu den Antimonoxydsalzen, die entweder farblos oder gelblich sind, einen schwach metallischen Geschmak und brechenerregende Wirkungen besitzen. Eigenthümlich ist diesen Verbindungen, dass sie trotz der drei Aequivalente Sauerstoff ihrer Base doch, nach Péligot [2]), nur 1 Aeq. Säure binden und damit Salze bilden, die anderen neutralen Salzen ganz analog sich verhalten, Péligot nimmt daher an, das Antimonoxyd bestehe aus einem Sauerstoff haltenden Radical, SbO_2, verbunden mit 1 Aeq. Sauerstoff (s. Antimonyl). Es ist aber durchaus nicht bestimmt, dass die Zusammensetzung der Salze so einfach sei, wie Péligot annimmt. Die Lösungen dieser Salze ertragen meist nicht den Zusatz grösserer Mengen Wassers, sondern werden, ausser wenn sie viel freie Säure enthalten, oder vorher mit Weinsäure versetzt wurden, dadurch zerlegt, indem die grösste Menge der Basis mit wenig Säure als basisches Salz niederfällt, während die verdünnte Säure etwas Antimonoxyd in Lösung zurückhält. Mit organischen Säuren bildet das Antimonoxyd weniger leicht zersetzbare Salze, namentlich zeigen sich die betreffenden Doppelsalze viel beständiger, und darin liegt die Ursache, dass ein Zusatz von Weinsäure, Citronsäure u. s. w. die Zerlegung der Antimonoxydsalze durch Wasser verhindert.

Vor dem Löthrohr mit etwas kohlensaurem Natron geschmolzen, liefern die Antimonoxydsalze metallisches Antimon. Aus ihren Lösungen fällen Zink, Eisen, Kobalt, Zinn und Blei vollständig, Wismuth und Kupfer unvollständig das Antimon als schwarzes, nach dem Trocknen pyrophorisches Pulver; bei Gegenwart freier Salzsäure entwickelt sich dabei Antimonwasserstoff (s. d. Art.). Schwefelwasserstoff fällt Antimonsulfid als einen orangefarbenen, in Schwefelammonium und in Kali löslichen Niederschlag. Brechweinsteinlösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser roth gefärbt, und erst auf Zusatz von etwas Salzsäure scheidet sich das Sulfid ab. Enthält die Brechweinsteinlösung Eiweiss oder ähnliche organische Stoffe, so bildet sich bei Zusatz von Salzsäure mit Schwefelwasserstoff ein gelber, in der Flüssigkeit schwebender Niederschlag. In weinsaurem Antimonoxyd-Kali bringen Salpetersäure, Schwefelsäure wie Salzsäure einen weissen Niederschlag hervor, aber nur bei Anwendung der letzteren Säure ist er im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

Reines Alkali giebt einen weissen voluminösen, in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Koh-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 182. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XX, p. 283.

Digitized by Google

lensaure Alkalien fällen bei Abwesenheit von Weinsäure das Oxyd als eine weisse voluminöse, im Ueberschuss des Fällungsmittels beim Erwärmen aber lösliche Masse. Reines und kohlensaures Ammoniak geben einen weissen, in dem Fällungsmittel nicht löslichen Niederschlag. Bei Gegenwart von Weinsäure fällen die kohlensauren Alkalien, sowie reines und kohlensaures Ammoniak das Oxyd erst nach einiger Zeit und unvollständig. Phosphorsaures Natron fällt das Oxyd unvollständig. Oxalsäure fällt das Oxyd ebenfalls, und zwar vollständig nach längerem Stehen. Ferrocyankalium erzeugt einen weissen, das Ferridcyankalium giebt keinen Niederschlag. Sehr leicht erkannt wird das Antimonoxyd-Alkali durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd mit überschüssigem freien Ammoniak, wodurch ein schwarzer, in freiem Ammoniak unlöslicher Niederschlag entsteht (vergl. S. 56). Goldchlorid wird reducirt und metallisches Gold abgeschieden.

Berzelius vermuthete, dass das octaëdrische Antimonoxyd andere Salze bilde als das prismatische; diese Ansicht findet in der bisherigen Erfahrung keine Unterstützung. *Fe.*

Antimonoxysulfid. Antimonoxyd und Antimonsulfid können sich, wie es scheint, in mehrfachen Verhältnissen miteinander verbinden; eine solche Verbindung kommt natürlich vor als Antimonblende oder Rothspiessglanzerz, $SbO_3, 2SbS_3$ (s. 1. Aufl. Bd. VI, S. 911); vielleicht enthält der Antimonzinnober (s. d.) auch ein Oxysulfid; im Antimonglas (s. d.) ist jedenfalls neben dem Antimonoxyd eine geringe Menge Antimonsulfid als wesentlicher Bestandtheil enthalten; und endlich ist auch im Antimonsafran (s. d.) wesentlich Oxyd neben Sulfid. Nach Liebig enthält der nach älteren Methoden dargestellte Antimon-Kermes auch Antimonoxyd in Verbindung mit Sulfid (s. S. 76). *Fe.*

Antimonphyllit s. Weissspiessglanzerz.

Antimonradicale, organische. Das Antimon vereinigt sich mit den Alkoholradicalen in verschiedenen Verhältnissen und bildet damit organische Radicale. Man kennt Verbindungen desselben mit Aethyl, Methyl und Amyl. Das Antimon giebt mit diesen drei Alkoholradicalen Verbindungen, welche auf 1 Aeq. des ersteren 3 Aeq. Alkoholradicale enthalten und mit Aethyl und Methyl auch Verbindungen, welche 4 Aeq. dieser Radicale enthalten, doch kennt man die Radicale mit 4 Aeq. Alkoholradical nicht in freiem Zustande. (Vergl. Stibmethylium.) Verbindungen, welche auf 1 Aeq. Antimon 4 Aeq. Amyl enthalten, scheinen nicht zu existiren, dagegen kennt man ein Radical, welches auf 1 Aeq. Antimon 2 Aeq. Amyl enthält. Die Formeln der jetzt bekannten antimonhaltigen Radicale sind:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}Sb \qquad \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}Sb$$

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}Sb \qquad \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}Sb$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}Sb \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}Sb$$

Digitized by Google

Zur Darstellung der Verbindungen bedient man sich des, durch Glühen von Weinstein mit Antimon erhaltenen Antimonkaliums [1], welches man auf die Jodverbindung des betreffenden Alkoholradicals einwirken lässt. Hierbei bildet sich, unter stärkerer oder geringerer Wärmeentwickelung, eine Verbindung von 1 Aeq. Antimon mit 3 Aeq. Alkoholradical, welche sich gewöhnlich mehr oder weniger leicht mit einem weiteren Aequivalent der Jodverbindung zu einem neuen, 4 Aeq. Alkoholradical enthaltenden Radical, vereinigen kann.

Die Verbindungen des Antimons mit 3 Aeq. Aethyl oder Methyl sind unzersetzt flüchtig, die mit 3 Aeq. Amyl nicht; letztere wird beim Erhitzen zersetzt, indem hierbei neben anderen Producten ein neues Radical entsteht, welches auf 1 Aeq. Antimon 2 Aeq. Amyl enthält.

Die Radicale haben eine grosse Verwandtschaft zu den Metalloïden und vereinigen sich z. B. mit dem Sauerstoff der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, welche bei den Aethyl und Methyl enthaltenden Radicalen sich bis zur Entzündung steigern kann. Die auf 1 Aeq. Antimon 3 Aeq. Alkoholradical enthaltenden Radicale vereinigen sich mit 2 Aeq. Sauerstoff zu basischen Verbindungen, welche mit den Sauerstoffsäuren Salze und mit den Wasserstoffsäuren Haloïdsalze bilden. Mit den Halogenen vereinigen sich die Radicale unmittelbar zu Haloïdsalzen. Man hat jedoch auch Verbindungen des Antimontriäthyls dargestellt, welche 1 Aeq. Sauerstoff neben 1 Aeq. Chlor u. s. w. enthalten; die Verbindungen, welche auf 1 Aeq. Antimon 4 Aeq. Alkoholradical enthalten, vereinigen sich gleichfalls mit 1 Aeq. Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, u. s. w.

Frankland vergleicht die antimonhaltigen organischen Verbindungen (sowie die Verbindungen der anderen metallhaltigen organischen Radicale) mit den durch die unorganischen Verbindungen des Antimons gebildeten Typen, woraus sich folgende Uebersicht ergiebt:

$$\underbrace{Sb\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right.}_{\text{Antimonoxyd}}\quad \underbrace{Sb\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right.}_{\text{Antimontriäthyl}}\quad \underbrace{Sb\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right.}_{\text{Antimontriamyl}}\quad \underbrace{Sb\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right.}_{\text{Antimontrimethyl}}$$

$$\underbrace{Sb\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\\O\end{matrix}\right.}_{\text{Antimonsäure}}\quad \underbrace{Sb\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\O\\O\end{matrix}\right.}_{\text{Antimontriäthyloxyd}}\quad \underbrace{Sb\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\O\\O\end{matrix}\right.}_{\text{Antimontriamyloxyd}}\quad \underbrace{Sb\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\O\\O\end{matrix}\right.}_{\text{Antimontrimethyloxyd}}\quad \underbrace{Sb\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C^4H_5\\O\end{matrix}\right.}_{\text{Antimontetraäthyloxyd}}\quad \underbrace{Sb\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\O\end{matrix}\right.}_{\text{Antimontetramethyloxyd.}}$$

Hierzu kommen noch die Oxychloride, Oxybromide, und die übrigen von Merck erhaltenen Verbindungen, z. B.:

$$\underbrace{Sb\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\Cl\\O\end{matrix}\right.}_{\text{Antimontriäthyloxychlorid}}\qquad \underbrace{Sb\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\H\\I\end{matrix}\right.}_{\text{Antimontriäthyljodwasserstoff.}}$$

---

[1]) Seine Darstellung s. bei Antimonkalium unter Antimonlegirungen S. 77.

Digitized by Google

Antimonäthyle.

Stibtriäthyl, Antimontriäthyl, Antimonäthyl, Stibäthyl, Stibäthin (Laurent und Gerhardt). Organisches, antimonhaltiges Radical, (1850) von C. Löwig und E. Schweizer entdeckt, von der Formel $C_{12}H_{15}Sb = (C_4H_5)_3Sb$.

Das Stibtriäthyl bildet sich bei der Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodäthyl auf Antimonkalium [1]).

Man reibt das Antimonkalium mit 2 bis 3 Thln. feinem Quarzsand zu einem feinen Pulver, füllt damit Kolben mit kurzem Halse, von 3 bis 4 Unzen Inhalt, bis zu $^2/_3$ an und bringt nun in den ersten soviel Jodäthyl, dass die Mischung schwach damit befeuchtet ist, und befestigt auf den Kolben eine Gasentwickelungsröhre, welche in eine kleine Vorlage taucht. Nach einigen Minuten fängt das Gemisch an, aufeinander einzuwirken, und durch die dabei auftretende Wärme destillirt das überschüssige Jodäthyl über, welches man in der Vorlage wieder gewinnt. Wollte man das Jodäthyl nur mit Antimonkalium mischen, so würde die Reaction zu heftig sein und es könnte Entzündung eintreten, welches ebenfalls geschieht, wenn man mit zu grossen Mengen arbeitet. Da sich das Stibtriäthyl an der Luft entzündet, so bedarf es einiger Vorsichtsmaassregeln, um dasselbe rein zu erhalten. Nachdem das Jodäthyl sich verflüchtigt hat, bringt man den Kolben durch eine Gasleitungsröhre mit der Vorlage in Verbindung, welche bestimmt ist, das Stibtriäthyl aufzunehmen. Diese besteht in einem kleinen, mit etwas Antimonkalium gefüllten Kolben, welcher sich in einem grösseren Glascylinder befindet, auf dessen Boden man schon einige Zeit (wenigstens eine halbe Stunde) vorher, trockne Kohlensäure geleitet hat, damit sich der ganze Apparat mit Kohlensäure füllt. Durch langsames Erhitzen destillirt man das Stibtriäthyl über, während man fortwährend trockne Kohlensäure durch den Apparat gehen lässt. Ist alles Stibtriäthyl überdestillirt, so verschliesst man die Gasentwickelungsröhre mit etwas Wachs, befeuchtet einen zweiten, mit der Mischung von Antimonkalium und Quarzsand gefüllten Kolben mit Jodäthyl, sammelt erst das sich bei eintretender Einwirkung verflüchtigende Jodäthyl in einer besonderen Vorlage auf, verbindet den Kolben alsdann wieder mit der zweiten Vorlage und destillirt das Stibtriäthyl in dieselbe über. Hat man durch mehrmalige Wiederholung dieser Operationen eine grössere Menge Stibtriäthyl erhalten (man kann sich, wenn man zu Zweien arbeitet, in einem Tage leicht 4 bis 5 Unzen rohes Stibtriäthyl verschaffen), so verschliesst man die Vorlage und rectificirt nach einigen Stunden das rohe Product unter Beobachtung der nämlichen Vorsichtsmaassregeln aus demselben Kolben, welcher als

---

[1]) Literatur: C. Löwig u. E. Schweizer, Mittheilungen der Züricher naturf. Gesellsch. Nr. 45 u. 51; auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 315; Pharm. Centralbl. 1850, S. 230, 536, 545. — C. Löwig, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 352, auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 328; Pharm. Centralbl. 1854, S. 211. — Frankland, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 364; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 55; — C. Löwig, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 355. — W. Merck, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 56; im Ausz. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 329; Pharm. Centralbl. 1855, S. 839. — R. Löwig, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 415; im Ausz. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 322; Pharm. Centralbl. 1855, S. 385. —

Digitized by Google

Vorlage gedient hatte. Die zuerst übergehenden Theile enthalten noch etwas durch Vereinigung von Jodäthyl mit Stibtriäthyl entstandenes Jodstibtetäthyl (R. Löwig); später erhält man ein reines Product.

Das so erhaltene Stibtriäthyl ist eine wasserklare, äusserst dünnflüssige Flüssigkeit von 1,3244 specif. Gewicht bei 16° C., welche bei — 29° C. noch nicht erstarrt, das Licht ziemlich stark bricht und einen unangenehmen zwiebelartigen, bald wieder verschwindenden Geruch besitzt. Der Siedepunkt ist 158,5° C. bei 730 Millim. Barometerstand. Das specif. Gewicht des Dampfes wurde zu 7,438 gefunden (berechnet 7,190 bei einer Condensation auf 4 Volume). — Bringt man einen Tropfen Stibtriäthyl an die Luft, so entsteht ein dicker weisser Rauch, welcher nach einigen Augenblicken mit blendend weisser, stark leuchtender Flamme verbrennt. Lässt man das Stibtriäthyl aus einer feinen Spitze in Sauerstoff treten, so verbrennt es mit noch stärker leuchtender Flamme. Lässt man es sich in einem Ballon langsam mit Luft mischen, so bildet sich ein weisser Rauch von antimonigsaurem Stibtriäthyloxyd und eine zähe Masse von Stibtriäthyloxyd. Auch beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Stibtriäthyllösung in einem lose bedeckten Gefässe erhält man dieselben Producte. Ebenso wie mit Sauerstoff vereinigt sich das Stibtriäthyl bei gewöhnlicher Temperatur auch mit Schwefel, Selen, Jod, Brom und Chlor unter starker Wärmeentwickelung, welche bei den beiden letzteren sich bis zur Entzündung steigert. Diese Verbindungen enthalten alle auf 1 Aeq. Stibtriäthyl 2 Aeq. Metalloid.

Verdünnte Salpetersäure wirkt erst beim Erwärmen auf das Stibtriäthyl ein, wobei sich unter langsamer Entwickelung von Stickoxydgas salpetersaures Stibtriäthyloxyd bildet. Mit rauchender Salpetersäure verbrennt das Stibtriäthyl unter starker Lichtentwickelung. Mit rauchender Chlorwasserstoffsäure bildet es unter Wasserstoffentwickelung Stibtriäthylchlorür, ebenso wirkt Bromwasserstoffsäuregas. Mit Jodäthyl bildet es Stibäthyliumjodür. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Stibtriäthylverbindungen. Löwig und Schweizer beschrieben zuerst folgende Verbindungen des Stibtriäthyls, welche sie theils durch unmittelbare Vereinigung desselben mit den Elementen, theils durch doppelte Zersetzung darstellten:

$$C_{12}H_{15}SbCl_2;\ C_{12}H_{15}SbBr_2;\ C_{12}H_{15}SbI_2;\ C_{12}H_{15}SbO_2 . 2NO_5;$$
$$C_{12}H_{15}SbO_2 . 2SO_3;\ C_{12}H_{15}SbS_2.$$

Später stellte W. Merck in Löwig's Laboratorium andere Verbindungen dar, welche nur 1 Aeq. Brom, Chlor oder Jod enthalten. Er gab für diese Verbindungen und für die daraus durch Zersetzung mit Silbersalzen dargestellten Sauerstoffsalze folgende Formeln:

$$C_{12}H_{15}SbCl;\ C_{12}H_{15}SbBr;\ C_{12}H_{15}SbI;\ C_{12}H_{15}SbO . NO_5;$$
$$C_{12}H_{15}SbO . SO_3;\ C_{12}H_{15}SbO . CO_2.$$

Die Analysen und Bildungsweisen stimmen jedoch weit mehr mit folgenden Formeln überein:

$$C_{12}H_{15}Sb\left.\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right\};\ C_{12}H_{15}Sb\left.\begin{matrix}Br\\O\end{matrix}\right\};\ C_{12}H_{15}Sb\left.\begin{matrix}I\\O\end{matrix}\right\};\ C_{12}H_{15}SbO_2 . HO . NO_5;$$
$$C_{12}H_{15}SbO_2,\ HO . SO_3.$$

Merck erhält diese Verbindungen durch Behandlung von Stibtriäthyljodür mit Stibtriäthyl, wobei die Einwirkung nur langsam statt-

Digitized by Google

findet; man kann annehmen, 1) dass hierbei entweder Sauerstoff aus der Luft aufgenommen wurde (trotzdem dass das Eindampfen in einem unzureichenden Strom von Kohlensäure geschah), oder 2) mit grösserer Wahrscheinlichkeit, dass eine andere wasserstoffreichere Verbindung nebenbei entstand (in der Mutterlauge befand sich eine andere Verbindung, wahrscheinlich $C_{12}H_{15}Sb . HI$.) Im letzteren Falle hätte man die Bildungsgleichung:

$$C_{12}H_{15}Sb . I_2 + C_{12}H_{15}Sb + HO = C_{12}H_{15}Sb \left.\begin{matrix} I \\ O \end{matrix}\right\} + C_{12}H_{15}Sb . HI.$$

Eine andere Bildungsweise derselben Verbindung besteht in der Einwirkung des Ammoniaks aufs Stibtriäthyljodür, wobei gleichzeitig Jodammonium entsteht; man hat hier die Bildungsgleichung:

$$C_{12}H_{15}SbI_2 + NH_3 + HO = C_{12}H_{15}Sb \left.\begin{matrix} I \\ O \end{matrix}\right\} + NH_4I.$$

Durch Zusatz von Jodwasserstoffsäure verwandelt sich die Verbindung von Merck augenblicklich in Stibtriäthyljodür.

Man hat hier:

$$C_{12}H_{15}Sb \left.\begin{matrix} I \\ O \end{matrix}\right\} + HI = C_{12}H_{15}SbI_2 + HO.$$

Auch das salpetersaure Salz von Merck verwandelt sich auf Zusatz von Salpetersäure sogleich in das von Löwig beschriebene salpetersaure Salz, beide sind in der That nur durch 1 Aeq. Salpetersäure verschieden, und das von Merck dargestellte Oxyd ist mit dem von Löwig erhaltenen identisch.

Die von Merck erhaltenen Verbindungen entsprechen also dem Telluräthyloxychlorür und den analogen Verbindungen. Nach den von Merck angenommenen Formeln erklären sich Bildung und Verwandlung nur unter der Voraussetzung, dass das Stibtriäthyljodür von Löwig nach der Formel $(C_4H_5)_3SbI_2 . H$ zusammengesetzt sei. Da dieses aber durch directe Verbindung von Stibtriäthyl und Jod entsteht, so scheint die Annahme von Merck unzulässig zu sein.

Es verdient noch hervorgehoben zu werden, dass Merck bei seinen Berechnungen noch das ältere Atomgewicht des Antimons zu Grunde gelegt hat, während die Berechnungen nach dem richtigeren Atomgewicht (120,3) weniger gut mit Merck's Analysen, als die oben angegebenen Formeln übereinstimmen. Wir werden daher in dem Folgenden diese Ansicht zu Grunde legen.

Stibtriäthylbromür (Bromstibtriäthyl): $C_{12}H_{15}Sb . Br_2 = (C_4H_5)_3SbBr_2$. Da sich das Stibtriäthyl beim Zusammenkommen mit Brom entzündet, so bringt man zu einer alkoholischen Stibtriäthyllösung, welche mit Eis abgekühlt ist, so lange von einer frisch bereiteten alkoholischen Bromlösung, als deren Farbe verschwindet, und versetzt die Mischung mit viel Wasser, wodurch die in demselben unlösliche Bromverbindung ausgeschieden wird. Man reinigt dieselbe durch mehrmaliges Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium. Sie ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,953 specif. Gewicht bei 17° C.; welche bei — 10° C. zu einer schneeweissen krystallinischen Masse erstarrt, unangenehm terpentinartig riecht und beim Erwärmen zu Thränen und zum Niesen reizt. In Alkohol und Aether ist das Bromstibtriäthyl leicht löslich; Wasser, in welchem es ganz unlöslich ist, scheidet es aus der weingeistigen Lösung wieder vollständig aus. Es ist nicht flüchtig, auch nicht mit Wasserdämpfen. Bei der Destillation

Digitized by Google

desselben bildet sich unter anderen Producten eine stark rauchende Flüssigkeit von unerträglichem Chloralgeruch. Angezündet brennt es mit weisser Flamme, und entwickelt dabei stark saure Dämpfe. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure, Chlor scheidet sogleich Brom ab. Die alkoholische Bromstibtriäthyllösung verhält sich gegen die Lösungen der Metalloxyde ganz wie Bromkalium.

Stibtriäthylchlorür (Chlorstibtriäthyl): $C_{12}H_{15}Sb . Cl_2 = (C_4H_5)_3 Sb . Cl_2$. Es bildet sich beim Zusammenkommen von Salzsäuregas mit Stibtriäthyl, wobei die Hälfte des Gasvolumens verschwindet und Wasserstoff ausgeschieden wird; ebenso beim Zusammenbringen von Stibtriäthyl mit rauchender Salzsäure, ebenfalls unter Wasserstoffentwickelung; und endlich durch Zersetzen des Brom-, Jod-, Schwefel-, Selenstibtriäthyls, sowie des salpetersauren und schwefelsauren Stibtriäthyloxyds mit Salzsäure. Am besten fällt man die concentrirte Lösung des reinen salpetersauren Stibtriäthyloxyds mit starker Salzsäure und reinigt das niederfallende Chlorstibtriäthyl durch mehrmaliges Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium. Es ist alsdann eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,540 specif. Gewicht bei 17° C., welche bei — 12° C. noch flüssig ist, stark nach Terpentin riecht, bitter schmeckt, in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether ist. Mit den Wasserdämpfen scheint es sich etwas zu verflüchtigen. Bei der trockenen Destillation zersetzt es sich ähnlich wie das Stibtriäthylbromür. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt damit sogleich unter starker Wärmeentwickelung Salzsäuregas.

Stibtriäthylcyanür (Cyanstibtriäthyl) bildet sich wahrscheinlich beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Schwefelstibtriäthyl und Cyanquecksilber, wobei Schwefelquecksilber niederfällt, während die Lösung die Reactionen der Cyanmetalle zeigt. Nach längerem Stehen oder nach dem Erwärmen zeigt die Lösung diese Reactionen nicht mehr und Kali entwickelt nun Ammoniak.

Aus einer alkoholischen Lösung von Cyanquecksilber scheidet Jodstibtriäthyl anfangs Jodquecksilber ab, welches sich auf Zusatz eines Ueberschusses von Jodstibtriäthyl wieder auflöst, und bei freiwilligem Verdunsten bilden sich kleine schwefelgelbe harte, glänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle, welche wahrscheinlich eine Verbindung von Cyanstibtriäthyl mit Jodquecksilber sind.

Stibtriäthyljodür (Jodstibtriäthyl): $C_{12}H_{15}Sb . I_2 = (C_4H_5)_3 SbI_2$. Man erhält es am besten durch Zusatz von Jod zu einer alkoholischen Stibtriäthyllösung, so lange noch die Farbe des ersteren verschwindet, und freiwilliges Verdunsten in vollkommen farblosen durchsichtigen Nadeln, welche in Aether und in Alkohol sehr leicht, sowie auch in Wasser, namentlich heissem, löslich sind. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, zuletzt aus Aether, entfernt man eine kleine Menge eines in letzterem unlöslichen gelben Pulvers. Bei 70°,5 C. schmelzen die Krystalle zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit, welche bei derselben Temperatur wieder krystallinisch erstarrt. Beim Erhitzen auf 100° C. verflüchtigt sich ein kleiner Theil unzersetzt; einige Grade darüber wird die Verbindung unter Bildung dicker weisser Dämpfe zersetzt, ohne dass sich Jod ausscheidet. Chlor und Brom scheiden aus dem Salze Jod ab. Gegen Metallsalze verhält es sich ähnlich wie Jodkalium, ebenso gegen Salpetersäure und Schwefelsäure.

Digitized by Google

Stibtriäthyloxybromür (Bromstibtriäthyl von Merck), wahrscheinliche Formel: $C_{12}H_{15}SbOBr = (C_4H_5)_3 SbO . Br$, erhält man, nach Merck, durch genaue Zersetzung von einfach-schwefelsaurem Stibtriäthyloxyd mit Brombarium und Verdampfen der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung im Wasserbade, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure, als eine schwach krystallinische Masse.

Stibtriäthyloxychlorür (Chlorstibtriäthyl von Merck). Formel: $C_{12}H_{15}SbOCl = (C_4H_5)_3 SbO . Cl$.

Blendend weisse strahlige Masse, welche man durch Zersetzung der wässerigen Lösung von Stibtriäthyloxyjodür mit der äquivalenten Menge Quecksilberchlorid und Verdampfen der filtrirten Lösung erhält. Die Krystalle ziehen schnell Feuchtigkeit aus der Luft an und lösen sich sehr leicht in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag; beim Verdunsten derselben scheidet sich eine dunkle, ölige, nicht weiter untersuchte Masse aus. Chlorwasserstoffsäure scheidet aus der Lösung des Stibtriäthyloxychlorürs öliges Stibtriäthylchlorür aus: $(C_4H_5)_3 SbO . Cl + ClH = (C_4H_5)_3 Sb . Cl_2 + HO$, während nach Merck die Zersetzung folgende wäre:

$$(C_4H_5)_3 SbCl + HCl = (C_4H_5)_3 H Cl_2.$$

Stibtriäthyloxyd. Formel: $C_{12}H_{15}SbO_2 = (C_4H_5)_3 SbO_2$.

Unserer Ansicht nach ist das Oxyd von Löwig und Schweizer mit dem von Merck identisch, gleichwohl werden wir die Eigenschaften beider getrennt beschreiben.

a. Oxyd von Löwig und Schweizer. Dasselbe bildet sich bei der langsamen Oxydation des Stibtriäthyls oder auch der alkoholischen oder ätherischen Lösung desselben an der Luft, sowie bei der Oxydation desselben mit Quecksilberoxyd; das salpetersaure Salz der Base erhält man bei der Behandlung einer alkoholischen Stibtriäthyllösung mit verdünnter Salpetersäure.

Durch langsame Oxydation stellt man das Oxyd dar, indem man die, in einem lose bedeckten Becherglase befindliche, verdünnte alkoholische Stibtriäthyllösung langsam verdunsten lässt. Es entsteht hierbei eine geringe Menge antimonigsaures Stibtriäthyloxyd (dessen Menge bei Anwendung einer ätherischen Stibtriäthyllösung viel grösser ist), welches man durch wiederholtes Auflösen des Rückstandes in Aether, in welchem es schwer löslich ist, entfernt, worauf man durch Verdunsten der Lösung das Stibtriäthyloxyd rein erhält. Durch Zersetzung des zweifach-schwefelsauren Stibtriäthyloxyds mit Barytwasser, Filtriren und Eindampfen im Wasserbade erhält man eine in Alkohol lösliche Verbindung von Stibtriäthyloxyd mit Baryt, welche durch Kohlensäure zersetzt und vom ausgeschiedenen kohlensauren Baryt filtrirt, beim Verdunsten ganz reines Stibtriäthyloxyd giebt. Enthält das Stibtriäthyloxyd noch eine geringe Menge antimonigsaures Stibtriäthyloxyd, so wird die wässerige Lösung durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt, welches mit dem reinen Oxyd nicht der Fall ist. Auch das durch Oxydation der alkoholischen Stibtriäthyllösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd erhaltene Oxyd ist rein, da es durch Schwefelwasserstoff nicht verändert wird.

Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene reine Stibtriäthyloxyd ist eine sehr bitter schmeckende zähe, wasserhelle, durchsichtige, ganz unkrystallinische Masse, die bei längerem Stehen über Schwefelsäure ziemlich fest wird, aber bei dem Erhitzen auf dem Wasserbade wieder erweicht. Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, weniger

Digitized by Google

in Aether. An der Luft verändert es sich nicht und ist nicht flüchtig. Beim Erhitzen in einem Reagensrohre entwickelt es dicke weisse, mit heller Flamme verbrennende Dämpfe, während ein antimon- und kohlehaltiger Rückstand bleibt. Kalium verwandelt das Stibtriäthyloxyd bei gelindem Erwärmen in Stibtriäthyl. Von rauchender Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung zersetzt, von verdünnter ohne Gasentwickelung gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Zersetzung. Trockenes Chlorwasserstoffsäuregas wird von dem Stibtriäthyloxyd unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von Wasser und Stibtriäthylchlorür aufgenommen. Auch wässerige Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure bilden augenblicklich die entsprechenden Haloidverbindungen. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung hinterlässt beim Eindampfen Krystalle von Stibtriäthylsulfür.

b. Oxyd von Merck. Merck erhielt sein Oxyd durch Zersetzung einer wässerigen Stibtriäthyloxyjodürlösung mit frisch gefälltem Silberoxyd und Filtriren vom abgeschiedenen Jodsilber. Die Lösung enthält noch etwas Silberoxyd aufgelöst, welches sich beim Eindampfen theilweise abscheidet und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Jodwasserstoffsäure ausgefällt werden kann. Man kann hierzu keine Chlorwasserstoffsäure anwenden, da das Chlorsilber im Stibtriäthyloxyd ziemlich löslich ist. Die anfangs im Wasserbade, später im Vacuum über Schwefelsäure concentrirte Lösung hinterlässt das Oxyd als eine wasserhelle, dicke, syrupartige, stark alkalisch reagirende Masse, welche leicht in Wasser (unter beträchtlicher Wärmeentwickelung) und in Alkohol, sowie auch in geringer Menge in Aether löslich ist. — Das Oxyd ist geruchlos, von intensiv bitterem und beissendem Geschmack und fühlt sich wie concentrirte Kalilauge schlüpfrig zwischen den Fingern an. Es ist etwas flüchtig, indem ein über die im Wasserbade erhitzte Lösung des Oxyds gehaltener, mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteter Glasstab sich mit schwachen, weissen Nebeln umgiebt; das Oxyd verliert aber selbst bei längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht bemerklich an Gewicht. Das Stibtriäthyloxyd fällt Kupferoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd und Eisenoxydul, Manganoxydul und Quecksilberoxyd aus ihren Salzen; die Oxyde lösen sich nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels auf. Die in Thonerde- und Zinkoxydsalzen hervorgebrachten weissen Niederschläge lösen sich dagegen in einem Ueberschuss des Stibtriäthyloxyds wieder auf. Beim freiwilligen Verdunsten der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung des Oxyds erhält man Krystalle mit allen Eigenschaften des Stibtriäthylsulfürs.

Die Verbindungen des Stibtriäthyloxyds scheinen fast alle in Wasser leicht löslich zu sein (Löwig). Die Salze desselben sind leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, besitzen einen bitteren Geschmack und bewirken, selbst in grosser Menge eingenommen, kein Erbrechen (Merck).

Antimonigsaures Stibtriäthyloxyd: $(C_4H_5)_3SbO_2 . 2SbO_3$ (bei 100° C. getrocknet). Diese von Löwig und Schweizer anfangs für die Sauerstoffverbindung eines Radicals $(C_4H_5)Sb$ = Aethylstibyl gehaltene und daher Aethylstibylsäure $(C_4H_5)SbO_5$ oder noch früher Stibäthylsäure genannte Verbindung bildet sich neben Stibtriäthyloxyd bei der langsamen Oxydation des Stibtriäthyls an der Luft. Namentlich erhält man dieselbe bei dem freiwilligen Verdunsten der ätherischen Stibtriäthyllösung in grösserer Menge, wobei sie bei der Behandlung des

Digitized by Google

Rückstandes mit einer Mischung von Alkohol und Aether, welche das Stibtriäthyloxyd auflöst, als eine weisse, pulverförmige, amorphe, bitter schmeckende Masse zurückbleibt. Auch der weisse Rauch, welcher sich vor dem Entzünden des mit Luft in Berührung befindlichen Stibtriäthyls bildet, besteht fast ganz aus dieser Verbindung. In Aether ist der Körper schwer, in Wasser und in Alkohol leichter löslich. Die kalte, dünne, wässerige Lösung wird beim Erwärmen dick wie Stärkekleister und trocknet zu einer porcellanartigen, zerreiblichen Masse ein, welche beim Wiederauflösen in Wasser etwas Antimonoxyd hinterlässt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet concentrirte Chlorwasserstoffsäure sogleich Stibtriäthylchlorür aus, und Schwefelwasserstoff fällt aus der davon abfiltrirten Lösung sogleich Kermes, während sie beim Vermischen mit Wasser sogleich Algarothpulver fallen lässt. Mit verdünnter Salpetersäure behandelt, giebt sie salpetersaures Stibtriäthyloxyd; der unlösliche Rückstand entwickelt beim Glühen keinen Sauerstoff. Schwefelwasserstoff giebt mit der wässerigen Lösung einen gelben Niederschlag von Schwefelantimon-Schwefelstibtriäthyl (Sulfantimonigsaurem Stibtriäthylsulfür). (S. unten.)

Essigsaures Stibtriäthyloxyd. Beim Verdampfen der mit Essigsäure gesättigten Stibtriäthyloxydlösung im Wasserbade hinterbleibt ein dicker, syrupartiger, nicht krystallisirbarer Rückstand (Merck).

Kohlensaures Stibtriäthyloxyd erhält man, nach Merck, durch Zersetzung von Stibtriäthyloxyjodür mit kohlensaurem Silberoxyd und Eindampfen des Filtrates im Wasserbade als eine syrupdicke, unkrystallinische Masse. Nach dem oben bei der Darstellung des Oxyds Angegebenen scheint es die freie Base zu sein.

Salpetersaures Stibtriäthyloxyd. a. Einfachsaures: $(C_4H_5)_3SbO_2 . NO_5 . HO$ (nach Merck $(C_4H_5)_3SbO . NO_5$).

Erstere Formel verlangt 18,9 Proc., Merck's dagegen 20,0 Proc. Salpetersäure, gefunden wurden 19,0 Proc.

Man erhält dieses Salz, nach Merck, durch Zersetzung von Stibtriäthyloxyjodür mit salpetersaurem Silberoxyd und Verdampfen des Filtrates im Wasserbade und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure. Das Ganze erstarrt zu einer festen strahligen Masse, die sehr leicht im Wasser löslich ist, jedoch nicht an der Luft zerfliesst. Beim Eindampfen der Lösung des Salzes in verdünnter Salpetersäure scheiden sich ölige Tropfen aus, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren und alle Eigenschaften des folgenden Salzes besitzen.

b) Zweifachsaures, $(C_4H_5)_3 SbO_2 . 2 NO_5$, kann man auch durch Sättigen von Stibtriäthyloxyd mit Salpetersäure, oder durch Auflösen von Stibtriäthyl in verdünnter Salpetersäure darstellen. Im letzteren Falle scheidet sich immer eine kleine Menge Antimonoxyd aus, die man durch Filtriren trennt. Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich das Salz aus der freie Säure enthaltenden Lösung bald ab, da es in derselben schwer löslich ist. Durch Wiederauflösen in wenig Wasser und freiwilliges Verdunsten erhält man das Salz in grossen rhomboïdalen Krystallen, welche sauer reagiren, einen bitteren Geschmack besitzen und leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, kaum in Aether löslich sind. Bei 62,5° C. schmelzen dieselben zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 57° C. wieder zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Beim Erhitzen verpuffen sie wie eine Mischung von Salpetersäure und

Digitized by Google

Kohle. Concentrirte Schwefelsäure macht sogleich Salpetersäure frei, concentrirte Chlorwasserstoffsäure scheidet aus der wässerigen Lösung sogleich Stibtriäthylchlorür aus, Schwefelwasserstoff verändert dagegen die Lösung nicht (Löwig und Schweizer).

Schwefelsaures Stibtriäthyloxyd. a) Einfachsaures Salz: $(C_4H_5)_3SbO_2 . SO_3 . HO$ (nach Merck $(C_4H_5)_3SbO . SO_3$).

Nach ersterer Formel berechnen sich 14,7 Proc. Schwefelsäure, nach Merck's Formel 15,4 Proc. Gefunden 14,8 Proc.

Durch Zersetzung der Lösung des Stibtriäthyloxyjodürs mit schwefelsaurem Silberoxyd und Verdampfen des Filtrates, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure, erhält man diese Verbindung als eine durchsichtige, gummiartige, nicht krystallisirbare Masse, die zu einem weissen Pulver zerrieben werden kann, sehr leicht an der Luft zerfliesst und sich in jeder Menge Wasser löst (Merck).

b) Zweifachsaures: $(C_4H_5)_3SbO_2 . 2SO_3$. Man erhält dasselbe am reinsten durch Zersetzung von Stibtriäthylsulfür mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Die durch Eindampfen erhaltenen kleinen weissen Krystalle sind äusserst leicht in Wasser, ziemlich in Alkohol löslich, aber fast unlöslich in Aether. Sie sind geruchlos, von bitterem Geschmack, reagiren sauer und verlieren bei 100° C. nichts an Gewicht, sondern werden nur etwas weich und schmelzen bei einer etwas höheren Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit (Löwig und Schweizer).

Stibtriäthyloxyjodür (Stibtriäthyljodür von Merck). Formel: $C_{12}H_{15}SbOI = (C_4H_5)_3SbO . I$ (nach Merck, $(C_4H_5)_3Sb . I$).

Dasselbe bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak oder von Stibtriäthyl (bei Luftzutritt?) auf Stibtriäthyljodür, sowie bei der Einwirkung der weingeistigen Lösung des Stibtriäthyloxyds auf die ätherische Lösung des Stibtriäthyljodürs und endlich auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu einer Stibtriäthyloxydlösung, bis eine bleibende Trübung entsteht. Zur Darstellung desselben kann man sich folgender Methoden bedienen. Man sättigt die eine Hälfte einer ätherischen Stibtriäthyllösung genau mit Jod, setzt die andere Hälfte zu und lässt die in einem Becherglase befindliche, mit einem grossen Trichter bedeckte Lösung in einem durch die Trichterröhre auf die Oberfläche derselben geleiteten fortwährenden Strom von trockener Kohlensäure langsam verdunsten. Die Einwirkung des Stibtriäthyls geht hierbei nicht augenblicklich vor sich, denn beim raschen Verdunsten der Lösung an der Luft findet beständig ein Rauchen statt und der Rückstand ist eine ölige, noch viel freies Stibtriäthyl enthaltende Flüssigkeit. Lässt man dieselbe jedoch in einem Kohlensäurestrome verdampfen, so erhält man, wenn der Aether etwa zur Hälfte verdunstet ist, Krystalle der Jodverbindung. — Verdampft man die Mischung einer Lösung von Stibtriäthyljodür in absolutem Alkohol mit einer gleichen Ammoniaklösung im Vacuum über Schwefelsäure, so krystallisirt zuerst Stibtriäthyloxyjodür, dann eine Mischung desselben mit Jodammonium und zuletzt reines Jodammonium aus. Man reinigt die ersten Krystalle durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol. — Will man das Stibtriäthyloxyjodür aus dem Oxyd darstellen, so setzt man zu der Lösung desselben so lange von einer verdünnten Lösung von Jodwasserstoffsäure, bis eine bleibende Trübung entsteht, welche man hierauf wieder durch etwas Oxydlösung zum Verschwinden bringt, worauf beim Verdunsten die Jodverbindung krystallisirt. Die schönsten Krystalle erhält man beim freiwilligen

Digitized by Google

Verdunsten der ätherischen Lösung. Dieselben sind wasserhelle, harte, glasglänzende reguläre Octaëder oder Tetraëder, die keinen Geruch besitzen, sich an der Luft nicht verändern und in Alkohol und Wasser löslich sind. Die wässerige Lösung derselben giebt mit Jodwasserstoffsäure sogleich einen Niederschlag von Stibtriäthyljodür.

Eine alkoholische Jodlösung wird von einer Lösung von Stibtriäthyloxyjodür in absolutem Alkohol nur langsam bei gewöhnlicher Temperatur, beim gelinden Erwärmen oder auf Zusatz von etwas Wasser sehr rasch entfärbt. Setzt man so lange Jodlösung zu, bis deren Farbe nicht mehr verschwindet, so scheidet sich ein weisses Pulver ab und das Filtrat giebt beim Abdampfen Krystalle von Stibtriäthyljodür. Von Silberoxyd wird das Stibtriäthyloxyjodür zersetzt, indem Jodsilber abgeschieden wird, während Stibtriäthyloxyd gelöst bleibt. Eine wässerige Stibtriäthyloxyjodürlösung giebt mit einer wässerigen Quecksilberbromidlösung einen anfangs gelben, schnell roth werdenden Niederschlag von Quecksilberjodid. Beim Vermischen gleicher Aequivalente von Stibtriäthyloxyjodür und Quecksilberbromid in alkoholischer Lösung entsteht kein Niederschlag und beim Verdunsten der Flüssigkeit bleibt ein schwach gelbliches Oel zurück, welches beim Schütteln mit Wasser sogleich rothes Quecksilberjodid ausscheidet, während Stibtriäthyloxybromür gelöst wird.

Bei dem Eindampfen der durch Einwirkung von Stibtriäthyl auf Stibtriäthyljodür erhaltenen Masse scheiden sich zuletzt von dem Oxyjodür verschiedene Krystalle aus, welche leichter in Wasser löslich sind, und deren Analyse 36,5 bis 36,8 Proc. Jod ergab, und welche Merck für die Verbindung $(C_4H_5)_3H.Sb.I$ hält, diese Formel verlangt 36,1 Proc. Jod. In der Lösung dieser Krystalle verschwindet Jod nicht und Jodwasserstoffsäure bewirkt darin keine Ausscheidung von Stibtriäthyljodür.

Stibtriäthylseleniür. Wahrscheinliche Formel: $(C_4H_5)_3Sb.Se_2$.

Beim Erkalten einer mit gefälltem Selen gekochten ätherischen Stibtriäthyllösung krystallisirt diese Verbindung, welche dem Stibtriäthylsulfür ganz gleicht. An der Luft wird sie jedoch sehr bald unter Abscheidung von Selen zersetzt.

Stibtriäthylsulfür: $C_{12}H_{15}SbS_2 = (C_4H_5)_3Sb.S_2$.

Man erhält diese Verbindung durch directe Vereinigung von Stibtriäthyl mit Schwefel, indem man beide unter Wasser zusammenbringt, wobei sie sich sogleich unter Wärmeentwickelung vereinigen. Hierauf erhitzt man noch ein wenig, worauf beim Verdunsten der wässerigen Lösung das Stibtriäthylsulfür hinterbleibt. Man kann auch eine ätherische Stibtriäthyllösung mit gewaschenen uud wieder getrockneten Schwefelblumen kochen, worauf die vom überschüssigen Schwefel abgegossene Lösung bald zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Man reinigt die von der Mutterlauge befreiten Krystalle, indem man sie, nachdem sie einige Zeit an der Luft gelegen (damit das noch vorhandene Stibtriäthyl oxydirt wird), noch mehrmals aus heissem Aether umkrystallisirt. Die so erhaltenen voluminösen, silberglänzenden Krystalle besitzen einen unangenehmen mercaptanähnlichen Geruch und bitteren Geschmack, sind leicht in Wasser, Alkohol und warmem Aether, schwer in kaltem Aether löslich. An der Luft verändern sich die trockenen Krystalle nicht. Etwas über 100° C. schmilzt das Stibtriäthylsulfür zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssig-

Digitized by Google

keit; bei stärkerem Erhitzen wird es unter Bildung einer Schwefeläthyl sehr ähnlichen Flüssigkeit zersetzt. Kalium entwickelt aus geschmolzenem Stibtriäthylsulfür sogleich an der Luft sich entzündende Dämpfe von Stibtriäthyl. Die wässerige Lösung desselben entwickelt mit verdünnten Säuren sogleich Schwefelwasserstoff und schlägt aus den Lösungen der Metallsalze Schwefelmetalle nieder. Rauchende Salpetersäure entzündet die Verbindung.

Stibtriäthylsulfür-Antimonsulfür (Sulfantimonigsaures Stibtriäthylsulfür), $(C_4H_5)_3Sb.S_2 + 2SbS_3$, erhält man durch Zusammenbringen von Kermes mit einer Lösung von Stibtriäthylsulfür, so dass letztere im Ueberschuss bleibt, als hellgelben Niederschlag, oder auch durch Zersetzung des antimonigsauren Stibtriäthyloxyds mit Schwefelwasserstoff. Dasselbe ist ein schön hellgelbes, beim Erhitzen bis 100° C. braunroth werdendes Pulver von sehr unangenehmem mercaptanähnlichen Geruch. Von rauchender Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung zersetzt; bei der Destillation giebt es wahrscheinlich Aethylsulfür. Verdünnte Schwefelsäure bildet damit, unter Abscheidung von Kermes und Entwickelung von Schwefelwasserstoff, schwefelsaures Stibtriäthyloxyd.

Stibäthylium, Stibteträthylium, Antimonteträthylium, $C_{16}H_{20}Sb = (C_4H_5)_4Sb$, nennt R. Löwig das hypothetische Radical in den von ihm (1855) entdeckten Stibäthyliumverbindungen. Es correspondirt dem hypothetischen Radical Ammonium H_4N.

Verbindungen des Stibäthyliums. Dieselben enthalten auf 1 Aeq. Stibäthylium 1 Aeq. Chlor, Brom u. s. w. Die Verbindung mit Sauerstoff ist eine starke Base. Man erhält die Verbindungen aus dem Stibäthyliumjodür durch doppelte Zersetzung oder durch Sättigen des daraus erhaltenen Stibäthyliumoxyds mit Säuren.

Stibäthyliumbromür (Bromstibäthylium), $C_{16}H_{20}SbBr + x\,aq. = (C_4H_5)_4Sb.Br + x\,aq.$

Blendend weisse nadelförmige Krystalle, welche man beim Verdunsten der mit Bromwasserstoffsäure gesättigten Lösung des Stibäthyliumoxyds erhält. Dieselben enthalten Krystallwasser, welches sie bei 100° C. verlieren, sind in Alkohol und Wasser leicht löslich, aber nicht zerfliesslich.

Stibäthyliumchlorür (Chlorstibäthylium): $C_{16}H_{20}SbCl + x\,aq. = (C_4H_5)_4Sb.Cl + x\,aq.$

Man stellt das Salz entweder durch Sättigen des Stibäthyliumoxyds mit Salzsäure oder durch Zersetzung des Stibäthyliumjodürs mit Quecksilberchlorid dar. Nimmt man auf 4 Aeq. des ersteren 3 Aeq. Sublimat, so findet folgende Zersetzung statt:

$$4\,C_{16}H_{20}SbI + 3\,HgCl = 3\,C_{16}H_{20}Sb.Cl + 3\,HgI.C_{16}H_{20}SbI.$$

Die Verbindung des Jodquecksilbers mit Jodstibäthylium scheidet sich aus, und durch Verdunsten der Lösung erhält man das Chlorstibäthylium in langen nadelförmigen, sehr leicht zerfliesslichen, auch in Alkohol leicht löslichen, bitter schmeckenden Krystallen, welche wahrscheinlich 3 Aeq. Krystallwasser enthalten, welches sie bei 100° C. verlieren, wobei das Salz als blendend weisses Pulver erhalten wird.

Stibäthyliumchlorür-Platinchlorid $2[(C_4H_5)_4Sb.Cl] + 3\,PtCl_2$.

Gelbe, in Wasser und Weingeist ziemlich leicht lösliche Krystalle,

Digitized by Google

welche man beim langsamen Verdunsten einer verdünnten weingeistigen Lösung von Stibäthyliumchlorür mit einer Platinchloridlösung erhält.

Stibäthyliumchlorür-Quecksilberchlorid. a) $(C_4H_5)_4Sb.Cl + 3HgCl$.

Beim Vermischen der Lösungen von 1 Aeq. Jodstibäthylium und 3 Aeq. Sublimat und Erwärmen im Wasserbade scheidet sich eine Joddoppelverbindung (siehe unten) als gelbliches Oel ab, während die Lösung die Chlorverbindung enthält, die beim Verdampfen und Erkalten in weissen blättrigen Krystallen sich ausscheidet, die auch in Weingeist, nicht in Aether löslich sind. Die Zersetzung geschieht nach folgender Gleichung:

$$4(C_4H_5)_4Sb.I + 12HgCl = 3[(C_4H_5)_4Sb.Cl.3HgCl] + (C_4H_5)_4SbI.3HgI.$$

b) $2[(C_4H_5)_4SbCl] + 3HgCl$ erhält man beim Vermischen concentrirter Lösungen von Chlorstibäthylium und Sublimat als weisses, in Wasser schwer lösliches Pulver.

Stibäthyliumjodür, (Jodstibäthylium): $(C_4H_5)_4Sb.I + 3aq.$ (krystallisirt) $(C_4H_5)_4Sb.I$ (bei 100° C. getrocknet).

Man erhält es durch directe Vereinigung von Stibäthyl mit Jodäthyl. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt eine Mischung von Jodäthyl und Stibäthyl keine Einwirkung. Setzt man der Mischung Wasser zu, so findet die Vereinigung langsam statt. Beim Erhitzen der Mischung in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° C. geht dagegen die Verbindung unter so starker Wärmeentwickelung und oft so plötzlich vor sich, dass die Glasröhren zuweilen zersprengt werden. Am besten bringt man ein Gemisch gleicher Volume Stibäthyl und Jodäthyl in eine mit Kohlensäure gefüllte Retorte, deren Hals in eine feine Spitze ausgezogen ist, füllt dieselbe beinahe mit Wasser, so dass dieses das 6- bis 8fache der Mischung beträgt, schmilzt die Spitze zu und erhitzt 2 bis 3 Stunden im Wasserbade, wobei sich eine Lösung von Jodstibäthylium bildet. Diese giebt beim Eindampfen blendend weisse Krystalle von Jodstibäthylium, zugleich scheidet sich auch eine kleine Menge eines gelben Körpers aus, der durch ein wenig Ammoniak gelöst wird, und durch Säuren wieder abgeschieden werden kann. Beim langsamen Verdunsten der Lösung kann man das Stibäthyliumjodür in zolllangen hexagonalen Säulen erhalten, welche 3 Aeq. Krystallwasser enthalten; aus der warmen Lösung scheidet sich das Salz zum Theil in warzenförmigen Krystallbüscheln ab, welche nach der Formel $2(C_4H_5)_4Sb.I + 3aq.$ zusammengesetzt sind. Das Jodstibäthylium hat einen sehr bitteren Geschmack. Bei 20° C. lösen 100 Thle. Wasser 19,02 Thle. wasserfreies Salz, in wasserfreiem Alkohol ist es noch leichter, in Aether nur in geringer Menge löslich.

Stibäthyliumjodür-Quecksilberjodid: a) $(C_4H_5)_4Sb.I + 3HgI$. Man erhält diese Doppelverbindung bei der Darstellung des Stibäthyliumchlorürs, wenn man die warmen Lösungen von 4 Aeq. Stibäthyliumjodür und 3 Aeq. Sublimat mischt, als ein hellgelbes Oel, das beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Dieselbe ist in Wasser und in Aether unlöslich, wenig löslich in kochendem Alkohol, aus dem sie sich beim Erkalten in weissen säulenförmigen hexagonalen Krystallen ausscheidet. Dieselben schmelzen unter Wasser bei 70° C.; an der erkalteten erstarrten Masse zeigen sich nach einiger Zeit rothe Flecken, und zuletzt wird die ganze Masse roth, was man

Digitized by Google

durch Ritzen derselben beschleunigen kann. Die so veränderten Krystalle scheinen dem regulären System anzugehören, verwandeln sich jedoch beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol wieder in weisse, hexagonale Krystalle.

b) $2(C_4H_5)_4Sb.I + 3HgI$. Diese Verbindung erhält man durch Eintragen von frisch gefälltem Jodquecksilber in eine warme Stibäthyliumjodürlösung, so lange die rothe Farbe des ersteren verschwindet, als eine gelbe ölige Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer grünlichgelben wachsartigen Masse erstarrt, die weder in Wasser noch in Aether löslich ist. In kochendem Alkohol ist sie schwer löslich, beim Erkalten scheidet sie sich aus dieser Lösung in weissen säulenförmigen Krystallen ab.

Stibäthyliumoxydhydrat (Antimontetäthyloxydhydrat): $C_{16}H_{21}SbO_2 = (C_4H_5)_4 SbO.HO$. Durch Zersetzung der Lösung des Stibäthyliumjodürs mit frischgefälltem Silberoxyd entsteht das Oxyd, welches man, von etwas aufgelöstem Silberoxyd durch Zusatz von ein wenig Salzsäure befreit, beim Eindampfen im Wasserbade und zuletzt unter der Luftpumpe über Schwefelsäure als eine fast farblose, dicke ölige Flüssigkeit erhält. Es zeigt stark basische Eigenschaften, schmeckt sehr bitter, löst sich in jedem Verhältniss in Wasser und Alkohol, nicht in Aether auf. Das Oxyd gleicht in seinen Reactionen dem Kali, so löst ein Ueberschuss desselben den in Zinkoxyd- und Thonerdesalzen hervorgebrachten Niederschlag wieder auf, Chromoxyd löst es dagegen nicht, und fällt auch Baryt und Kalksalze nicht. Beim Erhitzen des Stibäthyliumoxydhydrats im Wasserbade bilden sich dicke weisse Nebel, bei stärkerem Erhitzen wird das Oxyd zersetzt.

Stibäthyliumoxydverbindungen. Das Oxyd vereinigt sich mit den Säuren zu neutralen und sauren Salzen, welche ebenso wie die freie Base einen stark bitteren Geschmack besitzen, in Wasser sehr leicht, sowie auch in Alkohol löslich sind. Man erhält sie entweder direct durch Vereinigung der freien Base mit den verschiedenen Säuren oder durch doppelte Zersetzung des Jodstibäthyliums mit verschiedenen Bleioxyd- und Silberoxydsalzen.

Ameisensaures Stibäthyliumoxyd erhält man durch Zersetzung von ameisensaurem Bleioxyd mit Stibäthyliumjodür. Man mischt die warmen Lösungen gleicher Aequivalente der beiden Salze, filtrirt warm von dem ausgeschiedenen Jodblei ab, worauf beim Erkalten das ameisensaure Salz sich in farblosen sechsseitigen Nadeln ausscheidet, die schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich sind, und an der Luft allmälig gelblich werden.

Bernsteinsaures Stibäthyliumoxyd. Syrupartige, nicht krystallisirbare, sehr leicht in Wasser und Alkohol lösliche Masse, die man durch Verdunsten der mit Bernsteinsäure gesättigten Lösung der Base erhält.

Essigsaures Stibäthyliumoxyd. Farblose, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle, die man durch Zersetzen von Stibäthyliumjodür mit essigsaurem Bleioxyd erhält, und welche bei 100° C. nichts an Gewicht verlieren.

Kohlensaures Stibäthyliumoxyd. Aeusserst leicht zerfliessliche zähe Masse.

Oxalsaures Stibäthyliumoxyd: $2(C_{16}H_{20}SbO).C_4O_6$. Krystallinische, sehr leicht in Wasser lösliche Masse, welche man durch

Digitized by Google

Verdunsten der gemischten Lösungen von 2 Aeq. der Base und 1 Aeq. Oxalsäure erhält.

Salpetersaures Stibäthyliumoxyd: $C_{16}H_{20}SbO . NO_5 = (C_4H_5)_4 SbO . NO_5$ (bei 100° C. getrocknet). Man erhält es durch Zersetzung äquivalenter Mengen von Stibäthyliumjodür und salpetersaurem Silberoxyd beim Verdunsten der im Wasserbad concentrirten Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in langen farblosen, sehr leicht in Wasser löslichen und zerfliesslichen Nadeln.

Schwefelsaures Stibäthyliumoxyd: $C_{16}H_{20}SbO . SO_3 = (C_4H_5)_4 SbO . SO_3$. Durch wechselseitige Zersetzung äquivalenter Mengen von Stibäthyliumjodür und schwefelsaurem Silberoxyd, Filtriren und Eindampfen, erhält man äusserst leicht zerfliessliche Krystalle des Salzes. Verdunstet man die Lösung im luftleeren Raum über Schwefelsäure, so erhält man kleine harte wasserfreie Krystalle.

Traubensaures Stibäthyliumoxyd. Sehr leicht zerfliessliche Krystalle, die man durch Verdunsten der mit Traubensäure gesättigten Stibäthyliumoxydlösung erhält.

Weinsaures Stibäthyliumoxyd. a) Neutrales. Man erhält es in grossen, sehr zerfliesslichen Krystallen, wie das traubensaure Salz.

b) Saures. Büschelförmig vereinigte, feine durchsichtige zerfliessliche Nadeln, die man durch Zusatz von 1 Aeq. Weinsäure zu dem neutralen Salz erhält.

Stibäthyliumsulfür. Gelbliches, leicht in Wasser und Weingeist lösliches Oel, das man durch Sättigen der wässerigen Lösung des Oxyds mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten bei abgehaltener Luft erhält. Die Lösung verhält sich gegen Metallsalze wie die des Schwefelkaliums.

Antimonamyle [1]).

Verbindungen des Antimons mit Amyl wurden von E. Cramer und von F. Berlé untersucht und zwei Radicale erhalten, von welchen das eine auf 1 Aeq. Antimon 3 Aeq. Amyl, das andere 2 Aeq. Amyl enthält; es gelang jedoch nicht, Verbindungen eines dem Antimonäthylium entsprechenden Radicals darzustellen. Die Radicale zeigen ein geringeres Oxydationsvermögen als die entsprechenden Aethyl und Methyl enthaltenden, und die Verbindungen zeichnen sich durch sehr geringe Krystallisationsfähigkeit aus.

Stibtriamyl, Stibamyl, Antimontriamyl: $C_{30}H_{33}Sb = (C_{10}H_{11})_3Sb$. Organisches Radical, (1851) von Cramer entdeckt. Man erhält dieses Radical bei der Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium und beobachtet bei der Darstellung desselben dieselben Vorsichtsmaassregeln wie bei der Gewinnung des Stibtriäthyls. Man reibt das Antimonkalium mit seinem halben Volumen feinem Sande zu einem äusserst feinen Pulver, füllt kleine Kolben mit kurzem Hals zu $^2/_3$ damit an, und setzt soviel Jodamyl zu, dass das Gemenge von Sand und Antimonkalium durch seine ganze Masse hindurch befeuchtet ist. Nach einiger

---

[1]) Literatur: E. Cramer, Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Zürich vom 12. Mai 1851; auch Pharm. Centralbl. 1855, S. 465. — F. Berlé, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 385; im Auszug Pharm. Centralbl. 1855, S. 858. — Scheibler, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 505.

Digitized by Google

Zeit, gewöhnlich aber erst beim Erwärmen, findet eine heftige Einwirkung statt, wobei der Ueberschuss des Jodamyls bei der hierbei entstehenden Temperaturerhöhung überdestillirt. Die Angaben zur weiteren Gewinnung des Stibtriamyls von Cramer und Berlé sind nun folgende. Berlé, welcher angiebt, dass das Stibtriamyl durch Erhitzen zersetzt werde, weicht die erkaltete zurückgebliebene graue pulverig zusammenhängende Masse mit etwas Wasser auf, zieht dieselbe dann in einem mit Kohlensäure gefüllten Cylinder dreimal mit Aether aus (so lange die Lösung noch gelb gefärbt ist und beim Verbrennen noch weisse Antimonoxyddämpfe giebt) und destillirt von der klar abgegossenen Lösung nach Zusatz von etwas Wasser in einem ebenfalls mit Kohlensäure gefüllten Kolben den Aether ab. Es bleibt alsdann reines Stibtriamyl unter der Wasserschicht zurück. Cramer gewinnt dasselbe dagegen durch Destillation des Gemisches von Antimonkalium und Jodamyl, und befreit es von Jodamyl, indem er den Theil für sich auffängt, der bei seiner Verdichtung wenig Wärme abgiebt, während, so lange Jodamyl übergeht, das Destillationsrohr heiss ist. Durch Destillation über Antimonkalium reinigt er dasselbe. Berlé hält es für möglich, dass anfangs bei der Einwirkung des Jodamyls auf das Antimonkalium eine Verbindung von Stibtriamyl mit Antimon- oder Jodkalium gebildet werde, welche durch Behandlung mit Aether zersetzt werde, da das im Kolben befindliche Product, selbst wenn ein Theil desselben beim Uebergiessen mit Wasser keinen Wasserstoff entwickelt, doch darauf gebrachten Aether zum Kochen erhitzt.

Das auf diese Arten erhaltene Stibtriamyl ist eine wasserhelle, oder schwach gelb gefärbte, dünnflüssige, bei Temperaturen unter 20° C. sehr zähflüssige (Berlé) Flüssigkeit von 1,133 specif. Gewicht bei 17° C. (Berlé), (von 1,059 specif. Gewicht, Cramer) und eigenthümlich aromatischem (Berlé), unangenehm zwiebelartigem, zum Husten reizendem Geruch (Cramer). Es besitzt einen bitteren, etwas metallischen, lange haftenden Geschmack. An der Luft erwärmt es sich bedeutend und raucht sehr stark, ohne sich aber zu entzünden und bildet eine firnissartige, durchsichtige, nachher fest werdende Masse von bitterem Geschmack (Cramer). Nach Berlé wird es zersetzt, indem sich ein weisses Pulver bildet (s. antimonigsaures Stibtriamyloxyd). Auf Fliesspapier gebracht, verkohlt es dasselbe bei seiner Oxydation, entzündet es aber nicht. Ist das Stibtriamyl nur mit 2 Proc. Jodamyl oder Amylgeist verunreinigt, so zeigt es diese Eigenschaft nicht und zersetzt sich alsdann, ohne sich bedeutend zu erwärmen und ohne zu rauchen. In Wasser ist es unlöslich, schwer in absolutem Alkohol, ebenso in Aetheralkohol, sehr leicht in Aether (Berlé), leicht in Alkohol (Cramer).

Stibtriamylverbindungen. Das Stibamyl verbindet sich direct und leicht mit den Haloïden, sowie mit Schwefel. Nach Berlé zersetzt sich das Stibtriamyl beim Erhitzen, indem sich dabei Stibbiamyl bildet (s. unter Stibbiamyl). Ebenso fand Scheibler in Werther's Laboratorium, dass sich aus der durch Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium entstehenden Masse nichts ohne tief eingreifende Zersetzung abdestilliren lässt.

Stibtriamylbromür (Bromstibtriamyl), $(C_{10}H_{11})_3Sb.Br_2$, erhält man auf Zusatz von Brom zu der ätherischen Lösung des Radicals, so lange ersteres entfärbt wird, Zusatz von Alkohol und Verdunsten

Digitized by Google

des Aethers als eine bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich zähflüssige, in höherer Temperatur leichter flüssige, durchscheinende Flüssigkeit. Auch durch Auflösen des Oxyds in Bromwasserstoffsäure kann man die Verbindung erhalten. Durch Waschen mit Alkohol und mit Wasser erhält man dieselbe rein. Das Stibtriamylbromür ist schwerer als Wasser, löslich in Alkohol und Aether, namentlich in absolutem Alkohol, aus welcher Lösung es durch Aether wieder gefällt wird, und von eigenthümlichem Geruch und Geschmack. Es ist, nach Cramer, schwerflüchtig, während es, nach Berlé, beim Erhitzen zersetzt wird.

Stibtriamylchlorür (Chlorstibtriamyl): $(C_{10}H_{11})_3Sb . Cl_2$. Man stellt es am besten durch Auflösen von Stibtriamyloxyd in Chlorwasserstoffsäure dar, und reinigt es durch Waschen mit Wasser und Aether und Trocknen über Chlorcalcium. Es gleicht dem Stibtriamylbromür völlig und wird, nach Berlé, beim Erhitzen über 160° C. zersetzt und lässt sich nicht unverändert destilliren.

Stibtriamyljodür (Jodstibtriamyl): $(C_{10}H_{11})_3Sb . I_2$. Man erhält es wie die beiden vorigen Verbindungen, denen es auch in den physikalischen Eigenschaften gleicht. Scheibler erhielt durch Auflösen von Jod in ätherischer Stibtriamyllösung, Verdunsten der Lösung und Behandlung des Rückstandes mit Aether eine farblose, in grossen Prismen krystallisirende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Jodverbindung, welche bei sehr gelindem Erwärmen schmolz und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrte. Nebenbei bildete sich, bei einem Ueberschuss von Jod, eine gelbliche Jodverbindung.

Stibtriamyloxyd: Wahrscheinliche Formel $= (C_{10}H_{11})_3Sb . O_2$. Es bildet sich bei der Oxydation des Stibtriamyls oder einer ätherischen Lösung desselben an der Luft, in ersterem Falle neben antimonigsaurem Stibtriamyloxyd. Das durch langsames Verdunsten der ätherischen Stibtriamyllösung erhaltene Oxyd ist eine graulich gelbe, sehr zähe, harzige Masse, die in der Wärme dünnflüssiger wird und sich bei höheren Temperaturen zersetzt. Geschmack und Geruch gleichen dem des Stibtriamyls, nur ist letzterer noch aromatischer. Nach Scheibler scheidet sich bei dem freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung ein weisses, in Alkohol leicht lösliches Pulver in ziemlicher Menge ab, welches mit Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in Wasser schwer lösliche krystallinische Verbindungen giebt; der Aether enthält noch Stibtriamyloxyd gelöst. Das Oxyd ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol, schwer in wässerigem Alkohol und in Aether. Die alkoholische Lösung desselben fällt die schweren Metalloxyde aus ihren Lösungen. Die alkoholische Lösung des Oxyds mischt sich leicht mit den Säuren, und Wasser schlägt aus dieser Lösung die Verbindungen des Oxyds mit Säuren nieder.

Stibtriamyloxydverbindungen. Antimonigsaures Stibtriamyloxyd, basisches Stibtriamylantimonoxyd: Wahrscheinliche Formel $= (C_{10}H_{11})_3SbO_2 + 2SbO_3$. Es bildet sich beim Rauchen des Stibtriamyls an der Luft, wobei es als weisses, in Alkohol, Aether und Wasser unlösliches Pulver niederfällt und durch langes Waschen mit Aetheralkohol von gleichzeitig gebildetem Stibtriamyloxyd befreit wird. Es ist bei 100° C. getrocknet ein weisses blätteriges Pulver, löst sich nicht in Chlorwasserstoffsäure, in rauchender Salpetersäure nur theilweise, und in Königswasser erst nach längerer Zeit, wobei sich ein schwarzer kohliger, bei fortgesetzter Digestion sich wie-

Digitized by Google

der auflösender Körper ausscheidet. Es erträgt hohe Temperaturen ohne Zersetzung, und wird erst bei Rothglühhitze unter Abscheidung von Kohle zersetzt, wobei sich zugleich ein Antimonspiegel bildet. Berlé nimmt die obige Formel für die (nicht analysirte) Verbindung, wegen der Analogie mit der entsprechenden Aethylverbindung und wegen ihrer Zersetzung durch Schwefelwasserstoff an (s. unter Stibtriamylsulfür-Antimonsulfür).

Essigsaures Stibtriamyloxyd ist, nach Scheibler, krystallinisch.

Salpetersaures Stibtriamyloxyd: $(C_{10}H_{11})_3SbO_2 . 2NO_5$. Durch Zersetzung von Stibtriamylbromür oder -Jodür mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht und Filtriren, erhält man eine Lösung, aus welcher sich nach einigem Stehen in der Wärme zwei Flüssigkeiten absondern, eine obere, hellgelbe und leicht bewegliche, und ein tief ponceaurothes Oel, welches sich am Boden sammelt. Die obere Flüssigkeit giesst man ab, worauf sie nach langsamem Verdunsten beim Stehen feine weisse, sternförmig vereinigte, seidenglänzende Krystalle des salpetersauren Salzes giebt, die man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigt. Dieselben schmelzen bei etwa 20° C., sind in wässerigem Alkohol leicht löslich (in geschmolzenem Zustande weniger leicht), in Wasser und Aether unlöslich, und besitzen einen eigenthümlich metallischen Geschmack. Auch aus dem in einer grossen Menge wässerigen Alkohol löslichen ponceaurothen Oel scheiden sich nach längerem Stehen Krystalle des salpetersauren Salzes ab (Berlé).

Schwefelsaures Stibtriamyloxyd: $(C_{10}H_{11})_3SbO_2 . 2SO_3$. Man erhält es durch Zersetzung der alkoholischen Lösung von Stibtriamylchlorür oder -Jodür mit einer alkoholischen Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd und Verdunsten des Filtrates als ein nicht krystallisirbares Oel, welches sonst der vorhergehenden Verbindung gleicht (Berlé).

Stibtriamylsulfür kennt man nicht im reinen Zustande. Nach Cramer verbindet sich Stibtriamyl mit Schwefel, wenn man beide unter Wasser erhitzt. Beim Kochen einer ätherischen Stibtriamyllösung mit Schwefel und freiwilligen Verdunsten des Filtrates hinterbleibt eine gelbe, krystallinische, leicht schmelzbare und leicht flüchtige Substanz von widerlich zwiebelartigem Geruch, deren alkoholische Lösung mit den Lösungen der schweren Metallsalze gefärbte Niederschläge von verschiedenen Schwefelmetallen giebt.

Stibtriamylsulfür-Antimonsulfür: $(C_{10}H_{11})_3Sb.S_2 + 2SbS_3$. Diese Verbindung erhält man beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zu in Weingeist suspendirtem antimonigsauren Stibtriamyloxyd, wobei sich sogleich ein weisses Pulver ausscheidet, welches später orangefarben wird. Die nicht filtrirbare breiige Masse scheidet erst auf Zusatz einer grossen Menge Alkohol und Aether, und nach längerem Stehen in der Wärme einen flockigen Niederschlag aus, welcher sich abfiltriren lässt. Bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Stibtriamyloxydlösung bildet sich diese Verbindung ebenfalls (Berlé). Getrocknet ist es ein braungelbes, in Alkohol, Aether und Wasser unlösliches Pulver, welches sich in sehr hoher Temperatur unter Abscheidung von Kohle und Schwefelantimon zersetzt. Beim Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure entzündet es sich und ver-

Digitized by Google

brennt mit fahler Flamme, wie feinvertheiltes Antimon in Sauerstoff. Ein sich dabei ausscheidender schwarzer Körper löst sich bei 24stündiger Digestion mit Königswasser, und in der Lösung ist aller Schwefel der Verbindung als Schwefelsäure vorhanden.

Stibbiamyl: $C_{20}H_{22}Sb = (C_{10}H_{11})_2Sb$. Dieses, von Berlé (1855) entdeckte Radical erhält man bei der Destillation des durch Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium erhaltenen Products, während nach Cramer's Angabe hierbei Stibtriamyl übergeht, doch scheinen die Angaben von Berlé mehr Vertrauen zu verdienen. Das Gemenge von Antimonkalium und Jodamyl wird destillirt und das Uebergehende in zwei Portionen aufgefangen. So lange die Destillationsröhre heiss ist, verflüchtigt sich überschüssiges Jodamyl, wird diese kalt, so geht Stibbiamyl über, welches man unter Beobachtung der öfters erwähnten Vorsichtsmassregeln auffängt. Man erhitzt zuletzt bis zur dunklen Rothgluth und reinigt das Stibbiamyl durch mehrmalige Destillation über Antimonkalium von Jodamyl. Es enthält jetzt noch einen anderen ziemlich flüchtigen Stoff, welcher sich beim Erhitzen im Wasserbade verflüchtigt; dies ist ein in Wasser unlösliches, Kohlenstoff, Wasserstoff und Antimon enthaltendes Gas, welches angezündet mit stark leuchtender Flamme brennt, wobei sich zugleich Antimonoxyd ausscheidet. Das Gas hat einen eigenthümlichen, schwach an den des Stibtriamyls erinnernden Geruch, welcher aber bei zweimonatlichem Aufbewahren über Wasser verschwand, während sich in der Röhre ein weisser antimonhaltiger Beschlag bildete; beim Verbrennen zeigte das Gas nun den Antimonoxydrauch nicht mehr. Berlé glaubt, dass das Gas vielleicht $C_{10}H_{11}Sb$ sei.

Das so gereinigte Stibbiamyl ist eine grünlich-gelbe, eigenthümlich aromatisch riechende, bitter schmeckende, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, die in Wasser, worin sie unlöslich, untersinkt, mit starkem Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar ist. Es raucht nicht an der Luft und verbrennt angezündet mit stark leuchtender Flamme unter Bildung von Antimonoxyd, in Sauerstoffgas verpufft es beim Anzünden heftig, von rauchender Salpetersäure wird es unter starker Wärmeentwickelung zersetzt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung oxydirt es sich theilweise und zieht Kohlensäure an.

Das Stibbiamyl scheint sich mit 1 Aeq. Sauerstoff, Chlor u. s. w. zu verbinden, die Verbindungen sind unkrystallinisch und bis jetzt nicht genauer untersucht.

Stibbiamylchlorür ist eine klebrige Flüssigkeit.

Stibbiamyloxyd kennt man nicht in reinem Zustande, da die ätherische Lösung des Radicals beim Verdunsten zugleich Kohlensäure anzieht, und schon von der folgenden Verbindung enthält.

Kohlensaures Stibbiamyloxyd, $(C_{10}H_{11})_2SbO.CO_2$, erhält man durch Einleiten von Kohlensäure in die durch Verdunsten der ätherischen Stibbiamyllösung erhaltene Masse, und völliges Verdampfen der Lösung im Wasserbade als einen sehr zähflüssigen Körper, der erst bei 70° C. etwas leichtflüssiger wird und in seinen sonstigen Eigenschaften dem Radical sehr ähnlich ist.

Salpetersaures Stibbiamyloxyd und

Schwefelsaures Stibbiamyloxyd gleichen einander sehr. Sie sind feste, amorphe, pulverförmige Körper, die in Wasser und ver-

Digitized by Google

dünntem Alkohol unlöslich, sehr schwer in Aether, leicht in absolutem Alkohol löslich sind.

Der Kakodylsäure entsprechende Verbindungen des Stibbiamyls kennt man nicht.

Antimonmethyle.

Stibtrimethyl, Stibmethyl, Antimonmethyl, Antimontrimethyl. Formel: $C_6H_9 . Sb = (C_2H_3)_3 Sb$. Organisches Radical, von Landolt[1]) (1851) entdeckt.

Man stellt das Stibtrimethyl entsprechend dem Stibtriäthyl durch Erhitzen von, mit Quarzsand gemischtem, Antimonkalium mit Jodmethyl dar, und fängt das, nach geschehener Einwirkung beim Erhitzen sich verflüchtigende Antimonmethyl unter Beobachtung der beim Stibtriäthyl angegebenen Vorsichtsmassregeln auf. Es ist eine farblose, schwere, in Wasser unlösliche, schwer in Alkohol, leicht in Aether lösliche Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen Geruch besitzt. An die Luft gebracht, giebt das Stibtrimethyl anfangs dicke weisse Dämpfe aus, entzündet sich und verbrennt mit weisser Flamme unter Abscheidung von Antimon.

Es vereinigt sich (wahrscheinlich mit 2 Aeq.) Sauerstoff zu einer dem Antimontriäthyloxyd entsprechenden Base, welche auch 2 Aeq. Säure sättigt, ebenso mit 2 Aeq. Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. w. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind nicht genauer untersucht, aber im Wesentlichen nicht von denen der entsprechenden Stibtriäthylverbindungen abweichend. Mit Jodmethyl vereinigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Jodstibmethylium, der Jodverbindung des Radicals Stibmethylium.

Stibmethylium (Antimonmethylium) (Antimontetramethyl). Hypothetisches Radical der von Landolt (1851) entdeckten Stibmethyliumverbindungen.

Beim Erhitzen einer Mischung von Jodstibmethylium mit überschüssigem Antimonkalium geht eine schwere ölige, dem Stibtrimethyl ähnlich riechende, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit über, die in Wasser untersinkt, welches dadurch schwach alkalisch reagirt. An der Luft entzündet sich die Flüssigkeit sogleich unter Abscheidung eines weissen Rauches, der sich zu einem weissen, in Wasser theilweise löslichen Pulver, verdichtet. Landolt glaubt, dass diese Flüssigkeit vielleicht Stibmethylium enthalte (vergl. Jodstibmethylium).

Man kennt Verbindungen des Stibmethyliums mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Sauerstoff etc., welche auf 1 Aeq. Stibmethylium 1 Aeq. Metalloïd enthalten. Die Sauerstoffverbindung ist eine starke Base, welche beinahe nur durch Kali und Natron in ihren alkalischen Eigenschaften übertroffen wird.

Diese Base bildet mit den Säuren neutrale und saure Salze, welche bitter schmecken, alle leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol und beinahe unlöslich in Aether sind, und mit den entsprechenden Kali-

---

[1]) Literatur: H. Landolt, Mittheilungen der Züricher Naturforscher-Gesellschaft Nr. 61; auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 91; im Ausz. Pharm. Centralbl. f. 1851, S. 233. Mittheilungen der Züricher Naturforscher-Gesellschaft Nr. 72, 73 u. 74; auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 44; Pharm. Centralbl. f. 1852, S. 625.

Digitized by Google

und Ammoniumoxydsalzen isomorph zu sein scheinen. Nur das Platindoppelsalz des Chlorstibmethyliums ist in diesen drei Lösungsmitteln schwer löslich. Das Antimon kann in den Verbindungen nicht durch die gewöhnlichen Reagentien entdeckt werden. Schwefelwasserstoffgas bewirkt erst nach langer Einwirkung einen geringen Niederschlag von Schwefelantimon, ebenso enthält aus Zink und verdünnter Schwefelsäure, der man etwas Stibmethyliumsalz zugesetzt hat, entwickelter Wasserstoff nur sehr geringe Mengen Antimonwasserstoffgas. Um das Antimon nachzuweisen, muss man die Verbindung erst vollständig zerstören.

Man kann die Stibmethyliumverbindungen längere Zeit auf 100° bis 140° C. erhitzen, ohne dass dieselben zersetzt werden, bei 180° bis 200° C. fangen die trockenen Salze jedoch an zu rauchen. Geschieht das Erhitzen in einer am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre, so entwickelt sich ein weisser Rauch, welcher sich theilweise in der Röhre verdichtet, zum grösseren Theil aber an der Mündung derselben von selbst entzündet.

Auf den thierischen Organismus zeigen die Stibmethyliumverbindungen, selbst in grösseren Gaben, innerlich genommen, oder in die Adern gespritzt, keine auffälligen Erscheinungen. So bewirkten 5,4 Grm. einer 2,1procentigen Lösung (beinahe 2 Gran), welche in die Drosselblutader eines Kaninchens eingespritzt wurden, keine auffallenden Symptome, und Landolt selbst nahm 2 Gran Chlorstibmethylium in 2 Drachmen Wasser gelöst, ohne die geringste Wirkung zu empfinden. Selbst 8 Gran Jodstibmethylium, welche einem Hunde innerlich gegeben wurden, brachten kein Erbrechen hervor.

Stibmethyliumbromür (Bromstibmethylium): $C_8H_{12}SbBr = (C_2H_3)_4Sb.Br$, erhält man am leichtesten durch Zersetzung von Stibmethyliumjodür mit einer heissen Lösung von Bromquecksilber, worauf beim Erkalten der vom abgeschiedenen Jodquecksilber filtrirten und eingedampften Lösung das Salz in schönen, nicht genau bestimmbaren Krystallen anschiesst. Dieselben besitzen einen salzigbitteren Geschmack, sind in Wasser und Alkohol leicht, nicht in Aether löslich, und geben beim Erhitzen weisse, an der Luft sich entzündende Dämpfe, ohne dass man eine Ausscheidung von Brom bemerkt. Beim Uebergiessen mit Schwefelsäurehydrat bilden sich Dämpfe von Bromwasserstoffsäure; Salpetersäure macht Brom frei.

Stibmethyliumchlorür (Chlorstibmethylium): $C_8H_{12}SbCl = (C_2H_3)_4Sb.Cl$. Weisse, hexagonale Tafeln, die man am besten durch Zusatz einer heissen Quecksilberchloridlösung zu einer wässerigen Stibmethyliumjodürlösung, so lange noch ein Niederschlag von Jodquecksilber entsteht, Filtriren und Eindampfen zur Krystallisation im Wasserbade erhält. Dieselben besitzen einen bittersalzigen Geschmack, sind sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Beim Erhitzen im Glasrohr blähen sich die Krystalle auf und verflüchtigen sich unter Entwickelung sich an der Luft entzündender Dämpfe. Schwefelsäurehydrat entwickelt aus dem Salze sogleich Chlorwasserstoffsäure. Ein Zusatz von Chlorstibmethylium zu der Lösung eines Magnesiasalzes verhindert die Fällung des letzteren durch Ammoniak nicht, es scheint also nicht wie der Salmiak Doppelverbindungen mit denselben zu bilden.

Stibmethyliumchlorür-Platinchlorid: $(C_2H_3)_4Sb.Cl +$

$PtCl_3$. Orangegelbes krystallinisches Pulver, welches sich auf Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung des Chlorstibmethyliums ausscheidet. In heissem Wasser ist es löslich, ganz unlöslich in Alkohol und Aether; in Alkalien ist es sehr schwierig, leichter in Salzsäure löslich. Seine Löslichkeit in Wasser steht mitten zwischen der des Kalium- und des Natriumplatinchlorids. Beim Erhitzen färbt sich die Verbindung schwarz, entzündet sich später, und es bleibt eine zu Kugeln zusammengeschmolzene Legirung von Platin und Antimon zurück.

Stibmethyliumcyanür (Cyanstibmethylium). Auf Zusatz einer Cyanquecksilberlösung zu einer Lösung von Jodstibmethylium entsteht anfangs ein gelblicher Niederschlag, welcher sich bald wieder löst, und beim Eindampfen scheiden sich harte glänzende Krystalle aus, welche ohne Zweifel eine Verbindung von Cyanstibmethylium mit Jodquecksilber sind.

Stibmethyliumjodür (Jodstibmethylium): $C_8 H_{12} SbI = (C_2H_3)_4 Sb . I$. Stibtrimethyl vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht mit Jodmethyl. Sammelt man das beim Vermischen von Antimonkalium mit Jodmethyl sich bildende Stibtrimethyl und das überschüssig zugesetzte Jodmethyl in derselben Vorlage auf, so vereinigen sich die in derselben enthaltenen beiden Flüssigkeiten, von welchen die untere Stibtrimethyl, die obere Jodmethyl ist, nach kurzer Zeit zu einer weissen krystallinischen, oft steinharten Masse von Jodstibmethylium. Durch Auflösen in warmem Wasser und langsames Verdampfen im Wasserbade erhält man das Salz in ausgezeichnet schönen hexagonalen Tafeln, welche meist treppenförmig über einander gelagert sind und etwas Mutterlauge einschliessen. Das Jodstibmethylium löst sich in 3,3 Thln. Wasser von 23° C., auch leicht in Alkohol, schwer in Aether. Es schmeckt salzig, hintennach bitter. Beim Erhitzen in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre zerfällt es erst zu Pulver und zersetzt sich bei 200° C. nach und nach, indem sich dicke, dem Stibtrimethyl ähnlich riechende Dämpfe entwickeln, welche sich an der Luft entzünden.

Salzsäure bildet mit dem Jodstibmethylium Jodwasserstoffsäure und Chlorstibmethylium; Chlor, Brom und Salpetersäure scheiden Jod ab, ebenso concentrirte Schwefelsäure, welche zugleich Jodwasserstoffsäure und schweflige Säure entwickelt. Die wässerige Lösung des Jodstibmethyliums wird beim Abdampfen allmälig zersetzt, indem sich eine kleine Menge eines gelben, in Wasser schwer oder unlöslichen Körpers, wahrscheinlich Jodstibtrimethyl, $(C_2H_3)_3 Sb . I_2$, ausscheidet. Auch das feste Jodstibmethylium wird im Sonnenlicht zuweilen unter Bildung desselben Körpers zersetzt.

Die wässerige Lösung des Jodstibmethyliums löst namentlich in der Wärme eine nicht unbeträchtliche Menge gelbes Quecksilberjodid auf. Die rothe Modification des letzteren verwandelt sich beim Kochen mit der Lösung dieses Salzes erst in die gelbe Modification, ehe es gelöst wird. Die wässerige Lösung des Jodstibmethyliums wird durch den elektrischen Strom auf die Weise zersetzt, dass sich am positiven Pol Jod und etwas Sauerstoffgas ausscheidet, während sich am negativen Pol ein, etwa das zehnfache vom ausgeschiedenen Sauerstoff betragendes, antimonhaltiges Gas entwickelt. Es riecht wie Stibtrimethyl und verbrennt angezündet mit weissem Rauch. Eine alkoholische Jodlösung wird von dem Gas unter Volumverminderung des Gases ent-

Digitized by Google

färbt, so dass Landolt glaubt, das Gas könne vielleicht Stibmethylium sein (s. Stibmethylium S. 103).

Mit Jodstibmethylium und Kleister bestrichenes Papier scheint noch empfindlicher, als mit Jodkalium bereitetes, gegen Ozon zu sein. Natriumamalgam zersetzt die Jodstibmethyliumlösung, indem unter fortwährenden kleinen, von Feuererscheinung begleiteten Explosionen metallisches Antimon abgeschieden wird.

Stibmethyliumoxyd. Wahrscheinliche Formel: $(C_2H_3)_4O . HO$. Weisse krystallinische Masse, welche man durch Zersetzen der Lösung von Jodstibmethylium mit Silberoxyd, Filtriren und Verdampfen im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure erhält. Das Oxyd ist ätzend und schlüpfrig anzufühlen wie Kali, an der Luft leicht zerfliesslich, wobei es Kohlensäure anzieht, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich. Die Lösung riecht und schmeckt laugenhaft und bläut rothes Lackmuspapier sogleich. Mit Wasserdämpfen scheint das Oxyd etwas flüchtig zu sein, doch bemerkt man nach mehrmaligem Verdunsten der Lösung im Vacuum keinen Gewichtsverlust. Bei vorsichtigem Erhitzen in einer unten zugeschmolzenen Röhre kann es theilweise ohne Zersetzung sublimirt werden, bei raschem Erhitzen bilden sich an der Luft entzündliche Dämpfe.

Die Lösung des Stibmethyliumoxyds verhält sich beinahe ganz wie die des Kalis; es scheidet schon in der Kälte das Ammoniak aus seinen Salzen, löst, im Ueberschuss zugesetzt, die aus Chromoxydsalzen gefällte Base wieder auf, die beim Kochen wieder niedergeschlagen wird, und bringt in Thonerdelösungen einen weissen flockigen Niederschlag hervor, fällt Bleioxyd sogleich aus seinen Lösungen und giebt mit Zinnoxydulsalzen einen voluminösen, beim Erhitzen braun werdenden Niederschlag. In Kobaltoxydullösungen entsteht ein blauer, sich später grün färbender, und beim Kochen nicht verändernder Niederschlag. Gegen die Lösungen der anderen Metallsalze verhält sich die Stibmethyliumoxydlösung wie die des Kalis.

Schwefel löst sich beim Kochen in einer concentrirten Stibmethyliumoxydlösung zu einer gelben Flüssigkeit auf, welche auf Zusatz von Säuren unter Abscheidung von Schwefelmilch Schwefelwasserstoff entwickelt.

Jod wird unter Entfärbung von der Lösung des Oxyds aufgenommen, welche beim Abdampfen Krystalle von Jodstibmethylium giebt, während sich zu gleicher Zeit eine kleine Menge eines schweren, schwarzen, undurchsichtigen, schwer flüssigen Körpers ausscheidet, welcher, nach Landolt, möglicherweise jodsaures Stibmethyliumoxyd ist. Derselbe sieht wie geschmolzenes Jod aus, ist unlöslich in Wasser und giebt beim Erhitzen anfangs Joddämpfe, worauf er sich unter Zurücklassung von Jodantimon entzündet.

Essigsaures Stibmethyliumoxyd. Zersetzt man Jodstibmethylium mit essigsaurem Silberoxyd, so erhält man die Lösung dieses Salzes, welche sich beim Eindampfen zu zersetzen anfängt und eine dunkle, syrupartige, nicht vollständig krystallisirbare, nach Stibtrimethyl riechende Masse hinterlässt.

Kohlensaures Stibmethyliumoxyd. a) Neutrales. Undeutlich krystallisirte, gelbliche, sehr unbeständige Masse, die man durch Zersetzung von Jodstibmethylium mit kohlensaurem Silberoxyd, Filtriren und Verdampfen im Wasserbade erhält. Das Salz reagirt alkalisch,

Digitized by Google

schmeckt bitter und laugenartig und ist leicht in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether löslich. Es zersetzt sich leicht und riecht bald nach Stibtrimethyl.

b) Zweifach-saures. Kleine sternförmig gruppirte, zerfliessliche, alkalisch reagirende Nadeln, welche leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich sind und bitter schmecken, und durch Abdampfen der mit Kohlensäure gesättigten Lösung des neutralen Salzes oder der freien Base erhalten werden. Die Lösung entwickelt beim Erhitzen Kohlensäure und fällt Magnesiasalze nicht. Das Salz zersetzt sich beim Aufbewahren bald.

Oxalsaures Stibmethyliumoxyd. Deutliche, viel Krystallwasser enthaltende, an der Luft allmälig zerfliessende Krystalle, die leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol löslich sind und leicht durch Eindampfen der mit Oxalsäure gesättigten Lösung des Stibmethyliumoxyds erhalten werden.

Salpetersaures Stibmethyliumoxyd. Wasserfreie, dem Salpeter ähnliche Krystalle, welche man durch Zersetzung des Jodstibmethyliums mit salpetersaurem Silberoxyd, Filtriren und Eindampfen erhält. Dieselben sind in Wasser sehr leicht, schwer in Alkohol und Aether löslich, und besitzen einen bitteren und herben Geschmack. Beim Erhitzen entwickeln sie anfangs sich von selbst entzündende weisse Dämpfe, worauf sie bald mit grosser weisser Flamme verpuffen. Selbst beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Salz nicht zersetzt.

Schwefelsaures Stibmethyliumoxyd. a) Neutrales: $C_8H_{12}SbO.SO_3 + 5 aq. = (C_2H_3)_4SbO.SO_3 + 5 aq.$ Farblose, wahrscheinlich rhombische Krystalle, welche man durch Zersetzung von Jodstibmethylium mit einer genau getroffenen Menge der heissen Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd, Filtriren und Abdampfen im Wasserbade erhält. Die Krystalle sind sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich, und besitzen einen bitter salzigen Geschmack. Das Salz verwittert nicht an der Luft, verliert aber im Exsiccator einen Theil seines Wassers, wobei es zu einem weissen Pulver zerfällt; bei 100° C. wird es wasserfrei, scheint aber bei längerem Erhitzen auf diese Temperatur allmälig zersetzt zu werden. Etwas schneller geschieht dies bei 120° bis 130° C., dabei tritt Geruch nach Stibtrimethyl auf, das Salz schmilzt alsdann bei 150° C., und bei 180° C. wird es unter Feuererscheinung völlig zersetzt. Beim Zusammenkommen von Wasser mit dem wasserfreien Salz wird viel Wärme frei. Der Versuch mit schwefelsaurer Thonerde, ein dem Alaun entsprechendes Doppelsalz darzustellen, gab ein negatives Resultat.

b) Zweifach-saures: $(C_2H_3)_4SbO.SO_3 + SO_3HO$. Beim Verdampfen einer Lösung des vorhergehenden Salzes in der äquivalenten Menge Schwefelsäure erhält man harte durchsichtige Krystalle des sauren Salzes, welche zum Theil vierseitige Tafeln mit schief abgestumpften Enden darstellen. Sie sind sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich und beinahe unlöslich in Aether, und besitzen einen sauren, hintennach bitteren Geschmack. Durch mehrmaliges Auflösen in wenig Wasser, Versetzen mit Alkohol und Fällen mit Aether erhält man das neutrale Salz. Das Hydratwasser des sauren Salzes lässt sich bei 120° C. nicht austreiben, bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich die Verbindung auf dieselbe Weise wie das neutrale Salz.

Digitized by Google

Saures weinsaures Stibmethyliumoxyd ist in Wasser viel leichter löslich wie das saure weinsaure Kali.

Stibmethyliumsulfür, Einfach-Schwefelstibmethylium. Sättigt man einen Theil wässerige oder alkoholische Stibmethyliumoxydlösung vollständig mit Schwefelwasserstoffgas, setzt dann eine gleiche Menge der Oxydlösung zu und verdampft bei abgehaltener Luft, am besten in einer Retorte, so bleibt ein grünes amorphes Pulver, Stibmethyliumsulfür zurück, welches einen starken, mercaptanähnlichen Geruch besitzt, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich ist. Bei dem Eindampfen der Lösungen verflüchtigt sich ein nicht unbeträchtlicher Theil unzersetzt. Die farblosen Lösungen geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag. An der Luft oxydirt sich das Schwefelstibmethylium sehr schnell, indem es sich in ein gelbes, allmälig weiss werdendes Pulver verwandelt, welches in Alkohol, aber nicht völlig in Wasser löslich ist; die Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen anfangs braunen, bald schwarz werdenden Niederschlag, welcher sich beim Uebergiessen mit Aether in eine weiche schmierige Masse verwandelt, ohne sich zu lösen. Beim Erhitzen des durch Oxydation des Schwefelstibmethyliums an der Luft gebildeten weissen Pulvers auf Platinblech färbt es sich anfangs schön dunkelgrün, die Farbe verschwindet aber bei dem Erkalten. Bei stärkerem Erhitzen wird es wieder weiss und entzündet sich dann. Das Schwefelstibmethylium schmilzt beim Erhitzen in einem Röhrchen, zersetzt sich aber alsdann unter Entwickelung sich entzündender Dämpfe, während ein gelbrother Beschlag von Schwefelantimon zurückbleibt.

Es giebt wahrscheinlich auch Verbindungen des Stibmethyliums mit mehreren Aequivalenten Schwefel, denn setzt man zu einer mit Schwefel gekochten Lösung des Stibmethyliumoxyds eine Säure, so scheidet sich Schwefelmilch ab. *A. S.*

Antimonsäure, *Acidum stibicum*, *Acide antimonique*, SbO_5. Reine Antimonsäure bildet sich nie durch Erhitzen von Antimon im Sauerstoffgas, sie entsteht bei der Oxydation des Metalls durch Salpetersäure oder salpetersaure Salze, und durch Zerlegung von Antimonperchlorid mit Wasser. Nach Fremy [1]) existiren zwei verschiedene Modificationen der Antimonsäure, eine einbasische und eine zweibasische, deren erstere er Antimonsäure, die andere Metaantimonsäure nannte. Die einbasische Antimonsäure wird, nach Berzelius, am leichtesten erhalten, wenn 1 Thl. Antimon mit 4 bis 5 Thln. salpetersaurem Kali, beide feingepulvert, gemischt, nach und nach in einen glühenden Tiegel getragen, die geglühte weisse Masse mit Wasser gewaschen und zuletzt, um alles Kali daraus zu entfernen, mit Salpetersäure digerirt und nach dem Trocknen (nicht zu stark) geglüht wird. Berzelius giebt noch folgende Wege zur Darstellung dieses Körpers an. 1) Kochen von gepulvertem Antimon mit Salpetersäure und Erhitzen des Rückstandes bis nicht ganz zum Glühen. 2) Mischen von Antimonpulver mit Quecksilberoxyd und Erhitzen, bis das zuerst unter Entzündung entstandene grüne antimonsaure Quecksilberoxyd zersetzt und nur gelbe Antimonsäure zurückgeblieben ist.

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXIII, p. 404; auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. VI., S. 209.

Digitized by Google

Die wasserfreie Antimonsäure besitzt eine hell citrongelbe Farbe. Sie ist unlöslich in Wasser und Säuren, ohne Wirkung auf Lackmuspapier (nach H. Rose röthet sie feuchtes Lackmuspapier), in der Glühhitze giebt sie Sauerstoff ab, antimonsaures Antimonoxyd (antimonige Säure) zurücklassend. Ihr specif. Gewicht ist, nach Boullay, 6,5. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge oder beim Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Kali wird sie unter Austreiben der Kohlensäure gelöst, auf Zusatz von Säuren fällt sie als Antimonsäurehydrat nieder.

Das Antimonsäurehydrat, $HO . SbO_5$, lufttrocken $SbO_5 . 5HO$ nach Fremy, früher als *Materia perlata* bezeichnet, ist ein zartes weisses Pulver, im Wasser ein wenig löslich, röthet Lackmus, und wird schon in der Kälte von concentrirter Salzsäure, sowie von Kalilauge gelöst. Ein Zusatz von wenig Wasser zu der Auflösung in Salzsäure bewirkt nach einiger Zeit wieder eine Fällung von Antimonsäurehydrat; mit viel Wasser auf einmal verdünnt, bleibt die Lösung klar (C. Gmelin). Kaustisches Ammoniak löst davon in der Kälte nichts auf. — Durch Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von Kalihydrat geht die Antimonsäure in Metaantimonsäure über.

Metaantimonsäure nennt Fremy die Säure, deren Hydrat, $SbO_5 . 4HO$, nach ihm, durch Zersetzung von Antimonperchlorid mit Wasser erhalten wird. Dieselbe entsteht, nach ihm, ebenfalls in Verbindung mit Kali, wenn man Antimonsäure oder antimonsaures Kali mit einem Ueberschuss von Kali erhitzt (s. bei Antimonsaure Salze: antimonsaures und metaantimonsaures Kali). Sie unterscheidet sich, nach Fremy, von der Antimonsäure dadurch, dass sie zwei Atome Basis sättigt, von Säuren leichter, und von Ammoniak nach längerer Zeit selbst in der Kälte vollständig gelöst wird. Auch in vielem kalten Wasser löst sie sich vollkommen auf, und wird daraus durch Säuren wieder gefällt. Sie ist wenig beständig und geht leicht, selbst im Wasser in Antimonsäure über. *(V.) By.*

Antimonsaure Salze. Nach Berzelius giebt es Salze dieser Säure mit 1 At. Basis auf 1 At. Säure, und solche mit 1 At. Basis auf 2 At. Säure. Fremy's [1]) Metaantimonsäure bildet neutrale und saure Salze. Die neutralen wasserfreien Salze der Antimonsäure sind nach der allgemeinen Formel $MO . SbO_5$, die der neutralen Metaantimonsäure der Formel $2MO . SbO_5$, die sauren metaantimonsauren Salze $\left.\begin{matrix}MO\\HO\end{matrix}\right\} SbO_5$ entsprechend, zusammengesetzt. Heffter [2]) hat eine Reihe von antimonsauren Salzen analysirt, in welchen er (Antimon Sb zu 129 angenommen) auf 1 Aeq. Säure etwas mehr als 1 Aeq. Base berechnet, z. B. auf 12 SbO_5 13 Aeq. BaO. Diese an und für sich unwahrscheinlichen Formeln verschwinden, wenn Sb = 120,3 berechnet wird, die Salze sind dann im wasserfreien Zustande $RO . SbO_5$, wenigstens kommen die gefundenen Zahlen dieser Formel so nahe, dass man keine andere annehmen kann. Uebrigens ist die Zusammensetzung der antimonsauren Salze, besonders in Bezug auf ihren Wassergehalt, noch immer unvollständig bekannt.

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XII, p. 316 u. 357 und [3.] T. XXII, p. 404. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXXVI, S. 418. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 241. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 89. Pharmac. Centralbl. 1852, S. 587.

Digitized by Google

Geglühte Antimonsäure verbindet sich mit den reinen Alkalien beim Kochen auf nassem Wege, und zerlegt die kohlensauren Alkalien beim Glühen. Die antimonsauren Salze bilden sich am leichtesten durch Glühen von Antimon mit salpetersauren Salzen.

Die antimonsauren Salze sind im Ganzen schwerlöslich, nur wenige Verbindungen dieser Säure mit Alkalien sind ziemlich leicht löslich. Die unlöslichen Salze lassen sich aus dem löslichen Kali- und Ammoniaksalz durch doppelte Zersetzung darstellen. Die Salze werden durch stärkere Säuren leicht zersetzt unter Abscheidung von Antimonsäurehydrat. Schwächere Säuren, Kohlensäure z. B., schlagen aus dem neutralen Kalisalz das saure Salz nieder. Starke Salzsäure löst die antimonsauren Salze unter Zersetzung meist auf. Die schwermetallischen Salze der Antimonsäure werden durch Schwefelammonium zerlegt, die Antimonsäure wird in Antimonpersulfid verwandelt, und als solches durch überschüssiges Schwefelammonium gelöst. Mehrere schwermetallische Salze, z. B. das Zink- Kobalt-Kupfersalz, zeigen, nach Berzelius, nachdem sich alles Wasser entwickelt hat, in der Glühhitze ein Erglimmen, wodurch sie blasser und in Säuren schwieriger lösbar werden. Die antimonsauren Salze werden durch Glühen mit Salmiak unter Verflüchtigung von Antimonchlorid zersetzt.

Antimonsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O.SbO_5 + 4HO$. Sowohl Antimonsäurehydrat wie Metaantimonsäurehydrat lösen sich in der Hitze in Ammoniak auf, in beiden Fällen scheidet sich antimonsaures Ammoniak von obiger Zusammensetzung als ein weisser pulverförmiger Körper aus. Dass der flockige Niederschlag, welcher entsteht, wenn man die wässerige Lösung von antimonsaurem Kali mit Salmiak vermischt, die nämliche Zusammensetzung habe, ist unwahrscheinlich, weil die darüber stehende Flüssigkeit eine alkalische Reaction erhält; nach Berzelius ist dieser Niederschlag zweifach-antimonsaures Ammoniumoxyd; dieselbe Verbindung setzt sich beim Verdunsten jener Lösung als weisses Pulver ab.

Metaantimonsaures Ammoniumoxyd. Das Metaantimonsäurehydrat löst sich langsam schon in der Kälte in Ammoniak zu einem schwierig isolirbaren Salz, welches gleich dem entsprechenden Kalisalz wahrscheinlich 2 Aeq. Ammoniumoxyd auf 1 Aeq. Metaantimonsäure enthält. Wenn man die wässerige Lösung mit ein Paar Tropfen Alkohol versetzt, so scheidet sich

saures metaantimonsaures Ammoniumoxyd, $\dot{N}H_4O.SbO_5 + 6HO$ oder $NH_4O.HO.SbO_5 + 5HO$, dem sauren metaantimonsauren Kali entsprechend, und nur 1 Aeq. Wasser weniger enthaltend als ein krystallinisches Salz aus. Seine wässerige Lösung präcipitirt ebenfalls die Natronsalze. Es ist sehr wenig beständig; eine mässige Temperaturerhöhung genügt, um es unter Wasserverlust in unlösliches antimonsaures Ammoniak zu verwandeln. Wird jenes krystallinische Salz mit Wasser gekocht, so sieht man es die krystallinische Textur verlieren und in ein weisses Pulver übergehen, ohne dass eine Spur von Ammoniak dabei frei wird. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur und in verschlossenen Gefässen findet nach einiger Zeit von selbst die Umwandlung des trockenen Salzes in antimonsaures Ammoniak statt (Fremy).

Antimonsaures Antimonoxyd, SbO_3, SbO_5, wird häufig die antimonige Säure (s. d. Art.) bezeichnet.

Digitized by Google

Antimonsaurer Baryt, $BaO.SbO_5$, fällt auf Zusatz von Chlorbariumlösung zu antimonsaurem Kali als flockiger Niederschlag zu Boden; er wird in der Flüssigkeit allmälig körnig, ist in überschüssigem Chlorbarium nicht unlöslich; der beim Eintröpfeln von etwas antimonsaurer Kalilösung in Chlorbarium entstehende Niederschlag löst sich nach einiger Zeit in dem überschüssigen Haloidsalz wieder auf. Beim Verdunsten scheiden sich Körner von antimonsaurem Baryt ab. Kohlensäure zersetzt die Lösung nicht.

Wenn man antimonige Säure mit kohlensaurem Kali schmilzt, die gepulverte Masse mit kaltem Wasser auswäscht, den Rückstand in siedendem Wasser löst und in eine siedende Lösung von Chlorbarium filtrirt, so fallen, ausser flockigem antimonsauren Baryt, silberglänzende Krystallnadeln von Antimonoxyd-Baryt nieder; verdünnte Säuren ziehen daraus die Baryterde aus.

Hefftег stellt das Barytsalz durch Mischen einer siedend heissen wässerigen Lösung von krystallisirtem antimonsauren Natron mit Chlorbariumlösung dar. Der gebildete antimonsaure Baryt wurde als ein weisser flockiger Niederschlag erhalten, aus dem eine Spur von antimonsaurem Natron durch Auswaschen nicht entfernbar war und bei der Analyse in Abzug gebracht werden musste. Lufttrocken zeigte das Salz die Zusammensetzung $BaO, SbO_5 + 6 HO$ oder $(5 HO)$[1]. Es scheiden sich, wenn die Flüssigkeit längere Zeit bei einer Temperatur unter 0° C. mit dem Niederschlag in Berührung blieb, an den Gefässwänden dünne Nadeln von antimonsaurem Baryt aus. Derselbe ist in überschüssiger Chlorbariumlösung löslich.

Antimonsaures Bleioxyd, $PbO . SbO_5$, wird durch Vermischen der Auflösungen von salpetersaurem Bleioxyd und antimonsaurem Kali als weisser, käseähnlicher, wasserhaltiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten. Es bildet sich auch durch Behandlung von Antimon-Blei mit heisser Salpetersäure. Beim Erhitzen wird es unter Wasserverlust gelb. Durch Glühen auf der Kohle in der Löthrohrflamme reducirt es sich mit schwacher Verpuffung zu Antimon-Blei. Salpeter zersetzt es nur sehr unvollständig.

Ein basisches antimonsaures Bleioxyd findet unter dem Namen Neapelgelb in der Oelmalerei vielfache Anwendung. Man soll es von dem schönsten Farbenton erhalten, wenn man 2 Thle. chemisch reines salpetersaures Bleioxyd mit 1 Thl. des reinsten Brechweinsteins und 4 Thln. öfters umkrystallisirtes Kochsalz mengt und zwei Stunden lang einer eben zum Schmelzen des letzteren hinreichenden Glühhitze aussetzt. Das Kochsalz wird alsdann mit Wasser ausgezogen und das Neapelgelb als feines Pulver erhalten, wenn die Temperatur nicht zu hoch gesteigert worden ist. Durch Zusammenschmelzen einer gepulverten Legirung aus gleichen Theilen Antimon und Blei mit dem dreifachen Gewichte Salpeter und dem sechsfachen Kochsalz erhält man dieselbe Farbe, jedoch meistens weniger schön.

Herrmann[2]) hat ein schwefelgelbes, natürliches, basisch-antimonsaures Bleioxyd von Nertschinsk unter dem Namen Antimonocker

---

[1]) Hefftег berechnete nach dem alten Atomgewicht des Antimons für dieses wie für die übrigen Salze die Formel $RO . HO + 12.(RO . SbO_5 + xHO)$; es erscheint unnöthig, diese Formeln noch anzuführen.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 179 u. Bd. XXXVIII, S. 191.

Digitized by Google

beschrieben, dessen Zusammensetzung der Formel $3 PbO . SbO_5 + 4 HO$ entspricht.

Antimonsaures Eisenoxydul. Ein weisses Pulver durch doppelte Affinität wie die vorhergehenden antimonsauren Salze erhalten, das beim Trocknen gelbgrau, und unter Wasserverlust durch Glühen roth wird, es ist in Wasser wenig löslich.

Antimonsaures Eisenoxyd ist hellgelb von Farbe (Berzelius).

Antimonsaures Kali: $KO . SbO_5$. Das wasserfreie antimonsaure Kali entsteht durch Eintragen eines Gemenges von 1 Thl. gepulvertem Antimon und 4 Thln. Salpeter in einen rothglühenden hessischen Tiegel und bildet das weisse Pulver, welches nach dem Auskochen der verpufften Masse mit Wasser unlöslich zurückbleibt; es ward früher für saures antimonsaures Kali gehalten.

Heffter[1]) fand für diesen Körper auch die Zusammensetzung $KO . SbO_5$, aber er zeigte auch, dass derselbe bei längerem Kochen unter mehrmaligem Ersatz des verdampfenden Wassers zersetzt werde, dass das ungelöst zurückbleibende Salz $2 KO . 3 SbO_5$ sei, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Abdampfen ein Salz ausscheide, dem er die Zusammensetzung $KO . SbO_5 + 7 HO$ zuschreibt. Nach Fremy wird das, wie angegeben, durch Glühen erhaltene und mit kaltem Wasser ausgewaschene Salz durch Kochen mit Wasser zum Theil löslich, und es geht in die Lösung ein Salz von der Zusammensetzung $KO . SbO_5 + 5 HO$, das beim Abdampfen der mit dem antimonsauren Kali in Berührung gewesenen Flüssigkeit sich zuerst als „gummöse" Masse, bei fortgesetzter Verdampfung als weisse Salzmasse abscheidet. Dieses in Wasser lösliche Salz hat, nach Fremy, nicht die Eigenschaft, in Natronsalzen einen Niederschlag zu erzeugen, dagegen wird es von einer Salmiaklösung gefällt. Das „gummöse" Salz, mehrere Stunden einer Temperatur von 160° C. ausgesetzt, soll 2 Aeq. Wasser verlieren und $KO . SbO_5 + 3 HO$ werden, welches wie das wasserfreie Salz in kaltem Wasser unlöslich sei, in kochendem aber sich wieder in die lösliche Verbindung verwandle.

A. Reynoso[2]) versetzt eine Lösung des Antimonoxyds in überschüssigem Aetzkali mit übermangansaurem Kali bis die Flüssigkeit gefärbt bleibt, nimmt den Ueberschuss mit Antimonoxyd in Aetzkali gelöst weg und dampft ein, bis sich beim Erkalten Krystalle abscheiden.

Saures antimonsaures Kali. Hierher gehört das oben erwähnte Salz von Heffter, $2 KO . 3 SbO_5$, das sich, nach ihm, auch bilden soll, wenn zu einer Lösung von antimonsaurem Kali schwefelsaures Kali zugesetzt wird.

Ein saures Salz, $KO . 2 SbO_5 + 6 HO$, wird nach Berzelius erhalten, wenn man einen Strom von Kohlensäure in die Lösung neutralen antimonsauren Kalis leitet, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Es ist ein blendend weisses Pulver. Nach Heffter hat das auf diese Art gewonnene Salz die Zusammensetzung $2 KO . 3 SbO_5 + 10 HO$. Demnach wäre es nicht doppelt antimonsaures Kali.

Metaantimonsaures Kali, $2 KO . SbO_5$, zerfliessliches antimonsaures Kali, erhält man durch längeres Schmelzen des gum-

[1]) A. a. O. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIII, p. 324.

Digitized by Google

mösen antimonsauren Kalis im Silbertiegel mit dem dreifachen Gewicht Aetzkali. Die Masse ist dann im Wasser fast ganz löslich. Beim langsamen Abdampfen dieser stark alkalischen Lösung setzt sich jenes Salz in warzigen, an der Luft zerfliesslichen Krystallen ab. Durch längeres Kochen seiner wässerigen Lösung wird es in gummöses antimonsaures Kali verwandelt. Ueberhaupt kann das Salz in Lösung nur bei einem grossen Ueberschuss von freiem Kali bestehen. Mit kaltem Wasser in Berührung, geht es unter Verlust von Kali in saures metaantimonsaures Kali, $KO . SbO_5 + 7 HO$ oder $KO . HO . SbO_5 + 6 HO$ (auch körniges antimonsaures Kali genannt), über. Dasselbe hat eine körnige krystallinische Beschaffenheit, ist im Wasser ziemlich schwer löslich, und verwandelt sich damit nach längerer Zeit in gummöses antimonsaures Kali. Bis zu 200° C. erhitzt, verliert es nur 6 Aeq. Wasser, das siebente geht erst bei 300° C. weg. Es erzeugt in Salmiaklösungen keinen Niederschlag, dagegen bewirkt es in Natronsalzen eine körnige krystallinische Fällung, wodurch es sich von dem gummösen antimonsauren Kali wesentlich unterscheidet. Durch hinlängliches Waschen mit Wasser von allem Ueberschuss an Alkali befreiet, giebt es mit Natronlösungen, die nur $^1/_{300}$ Natronsalz enthalten, alsbald einen Niederschlag, und ist daher als Reagenz auf Natronsalze wichtig.

Nach Fremy bereitet man sich das Salz zu diesem Zwecke am besten auf folgende Weise: Durch Glühen von 1 Thl. Antimonmetall und 4 Thln. Salpeter in einem hessischen Tiegel und Auslaugen der Salzmasse mit kaltem Wasser gewonnenes ungelöstes antimonsaures Kali wird mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht, welches in dem Maasse, als es verdampft, wieder ersetzt werden muss, und die dadurch erzeugte Lösung von gummösen antimonsaurem Kali wird unter Zusatz von festem Kalihydrat soweit eingedampft, bis eine herausgenommene Probe krystallinisch erstarrt. Das Abdampfen wird dann sogleich unterbrochen, worauf sich während des Erkaltens metaantimonsaures Kali in reichlicher Menge absetzt, welches man durch Decantiren von der alkalischen Mutterlauge befreit und auf Platten von unglasirtem Porcellan trocknen lässt. Das Salz muss trocken aufbewahrt werden, weil die wässerige Lösung sich mit der Zeit in antimonsaures Kali verwandelt. Man entfernt den Ueberschuss des Alkalis am besten jedesmal erst unmittelbar vor seiner Anwendung als Reagens auf Natron.

Antimonsaurer Kalk: $CaO . SbO_5$, wird wie das Barytsalz durch doppelte Zersetzung erhalten. Es ist ein krystallinischer Niederschlag, der sich wie kohlensaurer Kalk fest an die Wände der Gefässe ansetzt.

Die von Heffter wie für Darstellung des Barytsalzes befolgte Methode lieferte ein amorphes Salz, weiss von Farbe, lufttrocken $CaO . SbO_5 + 5 HO$.

Antimonsaures Kobaltoxydul: $CoO . SbO_5$. Wenn man mit antimonsaurem Kali eine siedende Lösung von Kobaltoxydulsalzen fällt, so löst sich anfangs der Niederschlag auf, setzt sich aber bald in Form eines röthlichen Krystallmehles wieder ab. Beim Erwärmen verliert es sein Krystallwasser, wird dunkelviolett, dann schwarz. Bis zum Glühen erhitzt, verglimmt es und wird beinahe weiss.

Durch Mischen einer Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit einer heissen Lösung antimonsauren Natrons scheidet sich, nach

Heffter, sogleich ein flockiger rosenrother Niederschlag ab, der der Formel $CoO . SbO_5 + 7 HO$ entspricht. Nach Abscheidung desselben und mehrtägigem Stehenlassen bilden sich in der Flüssigkeit Krystalle, $CoO . SbO_5 + 12 HO$, dem sechsgliedrigen Systeme angehörig, aus flachen regelmässig sechsseitigen Säulen mit geraden Endflächen bestehend.

Antimonsaures Kupferoxyd: $CuO . SbO_5$, ist ein grünliches Krystallmehl, welches beim Erwärmen $19^1/_2$ Procent Krystallwasser verliert und schwarz wird. Bis zum Glühen erhitzt, verglimmt es wie das Kobaltoxydulsalz, wird weiss und ist nun wie dieses für Säuren und Alkalien auf nassem Wege unangreifbar. Auf der Kohle vor dem Löthrohr reducirt es sich leicht zu Antimon-Kupfer.

Antimonsaures Lithion: $LiO . SbO_5$. Da auch dies Salz in Wasser schwer löslich ist, so lässt es sich durch Versetzen einer concentrirten Chlorlithiumlösung mit antimonsaurem Kali in Flocken fällen, die bald körnig krystallinisch werden. In heissem Wasser ist der Niederschlag leicht löslich und schiesst beim Erkalten in Körnern an. In verdünnten Lösungen erhält man keinen Niederschlag; das Salz ist viel leichter löslich als das Natronsalz.

Antimonsaure Magnesia. Durch Mischen einer siedend gesättigten Lösung von antimonsaurem Natron mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia bildet sich, nach Heffter, nicht sogleich ein Niederschlag, nach dem Erkalten aber scheidet sich antimonsaure Magnesia in farblosen glänzenden harten, dem schwefelsauren Kobaltoxydul isomorphen Krystallen ab, die nach Abzug einer unauswaschbaren Spur von Natronsalz aus $MgO . SbO_5 + 12 HO$ bestehen und bei 100° C. 8, bei 200° 10, bei 300° C. 11 Aeq. Wasser verlieren.

Antimonsaures Manganoxydul. Ist in Wasser schwer löslich, etwas löslicher in überschüssigem Manganoxydulsalz, weiss, an der Luft unveränderlich. Es wird durch Glühen unangreifbar für Säuren, ohne dass dabei eine Feuererscheinung stattfindet.

Antimonsaures Natron. Bildet tafelförmige Zusammenwachsungen aus kleinen Krystallen, wenn das Waschwasser, das man beim Auswaschen des mit Salpeter verpufften Antimons erhält, mit einem Natronsalz versetzt wird. Fremy giebt für dies Salz die Formel $NaO . SbO_5 + 7 HO$. Dieselbe Zusammensetzung kommt, nach Heffter, den Krystallen zu, die aus Goldschwefel und Aetznatronlauge durch Sieden und Filtriren des wässerigen Auszugs in regelmässigen Octaëdern erhalten wurden. Das Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, von siedendem bedarf es der 350fachen Menge. Es verliert bei 200° C. 4 Aeq., bei 300° C. noch 2 Aeq., aber erst bei Glühhitze alles Wasser.

Saures metaantimonsaures Natron: $NaO . HO . SbO_5 + 6 HO$. Wird saures metaantimonsaures Kali, welches ganz frei von überschüssigem Kali ist, mit irgend einem Natronsalz versetzt, so entsteht bei überschüssigem Kalisalz sogleich ein flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird, wenn die Lösung nicht gar zu verdünnt war; selbst wenn die Lösung nur $^1/_{1000}$ Natronsalz enthält, setzt sich das metaantimonsaure Natron nach etwa 12 Stunden in kleinen Krystallen an den Wänden des Glases ab. Noch vollständiger und schneller geschieht dieses nach Zusatz von etwas Alkohol. Salze von Lithion, Ammoniak und Erden dürfen nicht zugegen sein, wenn auf diese Weise Natron entdeckt oder bestimmt werden soll, da sie bei hinreichender

Digitized by Google

Verdünnung ähnliche Niederschläge bilden. Enthält die Flüssigkeit freies Natronhydrat, so ist das antimonsaure Salz weit löslicher als in Wasser. Das Salz verliert schon bei etwas über 100° C. 6 Aeq. Wasser, das 7te Aeq. erst bei gegen 300° C. —

Antimonsaures Nickeloxydul. Schwefelsaures Nickeloxydul mit einer siedendheissen Lösung antimonsauren Kalis versetzt, giebt sogleich eine hellgrüne flockige Verbindung, die aus $NiO . SbO_5 + 6HO$ besteht. Nach einigen Tagen bilden sich in der Flüssigkeit dunkler grüne Krystalle von antimonsaurem Nickeloxydul, gleich zusammengesetzt wie das Magnesiasalz und isomorph damit.

Antimonsaures Quecksilberoxyd: $HgO . SbO_5$. Durch doppelte Zersetzung bereitet, bildet es einen orangegelben Niederschlag. Wird aber 1 Thl. Antimonpulver, mit 6 bis 8 Thln. Quecksilberoxyd erhitzt, so destillirt metallisches Quecksilber über, und eine für Säuren fast ganz unangreifbare Verbindung von Antimonsäure mit Quecksilberoxyd bleibt mit dunkel olivengrüner Farbe zurück. Sie kann bis zum schwachen Glühen, ohne Zersetzung zu erleiden, geglüht werden; bei stärkerer Hitze entweicht Sauerstoff, Quecksilber destillirt ab und Antimonsäure bleibt zurück. Chlorwasserstoffsäure löst im Kochen etwas von dem Salz auf und Ammoniak fällt aus dieser Lösung ein hellgrünes Pulver.

Antimonsaurer Strontian, wurde von Heffter auf ähnliche Weise wie der antimonsaure Kalk als amorpher Niederschlag von der Zusammensetzung $SrO . SbO_5 + 6HO$ erhalten.

Antimonsaure Thonerde. Giesst man Thonerdelösung in überschüssiges antimonsaures Kali, so wird alle Thonerde, an Antimonsäure gebunden, in weissen Flocken abgeschieden, diese sind aber etwas löslich in überschüssigem Thonerdesalz.

Antimonsaures Zinkoxyd: $ZnO.SbO_5$. Es ist ein unlöslicher krystallinischer Niederschlag, in überschüssigem Zinkoxydsalz etwas auflöslich. Erhitzt man denselben, so verliert er etwas Wasser und wird gelb, jedoch ohne Feuererscheinung. Er schmilzt nicht auf der Kohle vor dem Löthrohr und wird ohne Zusatz von Alkali nicht reducirt. Heffter erhielt nur ein amorphes Salz, dessen Zusammensetzung er nicht angiebt. (*V.*) *By.*

Antimonsafran, Metallsafran, *Crocus antimonii*, *Crocus metallorum*. Der gewöhnliche Spiessglanzsafran ist ein Gemenge von Schwefelantimon-Antimonoxyd mit etwas Antimonoxyd-Kali, er bildet sich bei Einwirkung von Alkalien auf überschüssiges Schwefelantimon (S. 126 u. 128), so wie beim Behandeln von Antimonlebern mit Wasser. Er wird auch erhalten durch Verpuffen von gleichen Theilen grauem Schwefelantimon mit Salpeter, Auslaugen der geschmolzenen Masse und Trocknen des Rückstandes (Liebig); oder durch Glühen von 1 Thl. grauem Schwefelantimon mit 1 Thl. Salpeter und ½ bis 1 Thl. kohlensaurem Kali und Auswaschen mit heissem Wasser. Auch kann man ihn darstellen durch Kochen von grauem Schwefelantimon mit Kalilauge; der gelbe pulverige Rückstand löst sich nach längerem Erwärmen in Kalilauge. Kalifrei wird das Präparat erhalten durch Vertheilen von frischgefälltem Kermes in einer salzsauren Lösung von Antimonchlorid und Versetzen der Flüssigkeit mit viel Wasser.

Der Antimonsafran ist ein Präparat von sehr ungleicher Zusam-

Digitized by Google

mensetzung, er stellt ein braungelbes, in der Hitze zu einem gelben Glase schmelzendes Pulver dar. An Chlorwasserstoffsäure giebt es Antimonoxyd-Kali ab und löst sich in der Wärme unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Das jetzt fast ganz obsolete Präparat wurde früher wohl für sich, hauptsächlich wegen seines Gehaltes an Antimonoxyd, zur Darstellung von Brechweinstein benutzt. *(J. L.) By.*

Antimonseleniuret. Antimon verbindet sich mit Selen beim Erhitzen unter lebhafter, oft bis zum Glühen steigender Erhitzung zu einer krystallinischen bleigrauen Masse; dieselbe Verbindung entsteht auf nassem Wege durch Fällen von Brechweinsteinlösung mit Selenwasserstoff; die Formel der Verbindung ist daher wahrscheinlich $SbSe_3$. Das Selenantimon ist leicht schmelzbar, an der Luft erhitzt, oxydirt es sich unter Verflüchtigung von seleniger Säure; mit Antimonoxyd bei Abschluss der Luft erhitzt, schmilzt es zu einer dem Spiessglanzglase ähnlichen Masse zusammen. Eine vollständige Untersuchung des Selenantimons fehlt. *Fe.*

Antimonsilber, Antimonsilberblende s. Silberantimon u. Rothgültigerz.

Antimonsuboxyd: Sb_3O_4. Diese Verbindung wird nach Marchand[1]) gebildet, wenn man eine concentrirte Brechweinsteinlösung durch eine kräftige Grove'sche oder Bunsen'sche Kette zerlegt. Es tritt sehr lebhafte Gasentwickelung ein, die zum Theil von der Wasserzersetzung, zum Theil von der Weinsäure herrührt, und an dem positiven Pole scheidet sich das Antimonsuboxyd als schwarzes Pulver auf der Platinplatte ab, welches bald in Masse auf den Boden des Gefässes niederfällt. Man giesst die Flüssigkeit ab und wäscht das Antimonsuboxyd mit heissem Wasser aus.

Es stellt nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein sammtschwarzes, schweres, unter dem Mikroskope vollkommen homogen erscheinendes Pulver dar, welches unter dem Polirstahle metallischen Glanz annimmt, und beim Kochen mit Salzsäure in Metall und sich auflösendes Chlorid zerfällt. Mit Weinsteinlösung gekocht, scheidet es ebenfalls Metall ab, indem Oxyd gelöst wird. Es verliert die letzten Antheile von Feuchtigkeit sehr schwer. An der Luft erhitzt verglimmt es, minder erhitzt zu Oxyd, stärker erhitzt zu antimoniger Säure. Beim Erhitzen in einem zugeschmolzenen Glasrohre trennt es sich in einen kleinen, sich unten ansammelnden Regulus und in Antimonoxyd, welches sublimirt. *V.*

Antimonsulfide. Das Antimon bildet mit Schwefel zwei den Oxydationsstufen des Metalls entsprechende Schwefelverbindungen, das Antimonsulfid SbS_3 und das Persulfid SbS_5; die Existenz eines der antimonigen Säure SbO_4, diese als eine eigenthümliche Oxydationsstufe angesehen, entsprechenden Sulfids ist unsicher.

Antimonsulfid.

Sulfantimonige Säure, Dreifach- oder Anderthalbfach-Schwefelantimon, Antimonsulfür. Es muss hier das krystalli-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 34, S. 381.

Digitized by Google

nische Sulfid von dem amorphen als nach Gewinnung und Eigenschaften wesentlich verschieden unterschieden werden.

Das krystallisirte oder krystallinische Antimonsulfid, Spiessglanz, roher Spiessglanz, graues Schwefelantimon, *Antimonium crudum*, *Sulphuretum* oder *Sesquisulphuretum stibii*, *Stibium sulphuratum nigrum*, *Lupus metallorum*, kommt natürlich als Grauspiessglanzerz vor, dieses wird durch Ausschmelzen von der Gangart befreit, und dann in spiessigen grauschwarzen Massen in den Handel gebracht als roher Spiessglanz, *Antimonium crudum*, *Antimoine cru*, *crude Antimony*.

Der Process des Ausschmelzens, das Aussaigern des Schwefelantimons von seiner Gangart, wird auf verschiedene Weise und mit verschiedenen Einrichtungen vorgenommen.

Der einfachste Apparat, der dazu dient, sind konische im Boden mit einigen Löchern versehene Töpfe von etwa 33 Centimeter Höhe und 22 Centimeter oberer Weite, deren 25 bis 30 in einer Reihe zwischen zwei $^1/_4$ Meter hohen Mauern, die 40 Centimeter von einander abstehen, und wovon ein jeder in einem Untersatz, der in den Boden eingegraben ist, ruht, in der unmittelbarsten Nähe der Grube aufgestellt sind. Der Raum zwischen diesen Töpfen in den Mauern wird mit Steinkohlen angefüllt und diese mit Reissig angezündet. Ein solcher Topf fasst etwa 15 Kilogramm; in 40 Stunden lassen sich vier Schmelzungen ausführen, durch welche der Untersatz angefüllt wird. Dieser wird nach Ausgehenlassen des Feuers vom Obersatz durch einen Schlag getrennt und entleert. Die Vortheile der Methode bestehen in der Ersparung einer Ofenanlage und der Leichtigkeit der Uebersiedlung der ganzen Einrichtung an Orte, wohin das Erz oder Brennmaterial am wohlfeilsten gebracht wird. Aufgewogen werden aber in vielen Fällen diese Vortheile durch den vergleichungsweise viel grösseren Brennstoffverbrauch. Es sollen in Malbosc im Ardèche Departement, wo dieser Apparat noch dient, auf 100 Kilogramm des Products 300 Kilogramm Steinkohlen und 40 Kilogramm Holz gebraucht werden.

Zu Wolfsberg am Harz werden die Grauspiessglanzerze wenigstens theilweise in ganz ähnlichen Apparaten ausgesaigert.

Ein etwas abweichendes Verfahren ist dasjenige, bei welchem man mit Beibehaltung der Töpfe mit Untersatz die Heizung in Flammöfen bewirkt. Solche Einrichtungen finden sich z. B. zu La Lincoulu im Departement der oberen Loire. Ein Ofen, der bis 75 irdene kegelförmige Töpfe fasst, weicht in seiner Form nicht wesentlich von einem gewöhnlichen Flammofen ab. Die Töpfe haben eine Höhe von 19″ sind oben 11″, unten 9″ weit, haben im Boden 5 Löcher von $^1/_2$ Zoll Durchmesser und stehen in Untersätzen von bauchiger Gestalt von 9″ Höhe und 10″ Weite. Die Untersätze stehen tiefer als die Herdsohle. Jeder der Häfen wird mit etwa 40 Pfd. Erz zu unterst mit reichem oben mit armem gefüllt, es wird eine Stunde lang schwach, dann drei Stunden stärker und zuletzt wieder zwei Stunden lang schwächer gefeuert, damit zuerst die Erzstücke nicht springen, bei dem starken Feuer die Ausschmelzung vollständig erfolge und doch eine Verflüchtigung des Productes vermieden werde. Nach einer Abkühlungsdauer von 20 bis 34 Stunden werden die Untersätze entleert. Auf 3000 Pfd. Erz, mit 50 Proc. *Antimonium crudum*, werden 15 bis 16 Cubikfuss Birkenholz gebraucht. Auch zu Wolfsberg bestehen ähnliche Einrichtungen

Digitized by Google

für die strengflüssigen Erze. Abweichend sind von diesen Oefen die jenigen, die man zu Schmöllnitz in Ungarn construirt hat, und bei we chen die Vorlagen für das flüssige Erz ausserhalb des Ofens angebracl sind.

Bei allen Verfahrungsarten, die auf Anwendung von Töpfen ge gründet sind, machte man die Beobachtung, dass Verluste an diese Erdwaaren unvermeidlich und beträchtlich sind. Man hat dieselbe deswegen an mehrern Orten durch Röhren ersetzt. In der Auvergn dienen Oefen mit vier cylindrischen Röhren, deren jede 500 Pfd. Er fasst. Diese stehen auf einem Teller, der wie der Boden der Röhre mit einigen Löchern versehen ist, durch welche das geschmolzen Schwefelmetall ausfliessen kann, und welche über kleinen Gefache des Ofens ruhen, in welchen bauchige Töpfe zur Aufnahme der ge schmolzenen Masse sich befinden. Nach Beendigung einer Operatior die drei Stunden dauert, werden die Rückstände entweder durch di Ofendecke oben oder aus einer unten in den Cylindern gelassenen Oeff nung herausgeschafft und dann aufs neue die Cylinder gefüllt. E werden bei dieser Einrichtung auf 100 Thle. *Antimonium crudum* 64 Thl Steinkohlen gebraucht.

Ohne alle Gefässe, nur durch Erhitzen mit geneigter Herdsohle hat man ebenfalls versucht, das Schwefelantimon aus seiner Gangar abzuscheiden. Sowohl zu Linz in Preussen als in der Vendée wir dieses Verfahren angewendet. Es wird dabei viel an Brennmateria erspart, und die Vermehrung der Erzeugungskosten durch den nich unbeträchtlichen Verbrauch an Cylindern oder Töpfen bei der andere Methode aufgewogen, allein es findet auch ziemlich viel Verflüchtigun von Schwefelantimon statt, so dass die Methode besonders da nu Vortheil bieten kann, wo das Erz wohlfeil, das Brennmaterial aber hoc zu stehen kommt.

Das natürliche Schwefelantimon kommt in rhombischen Säule vor, das ausgeschmolzene stellt gewöhnlich schwarzgraue stahlglänzende häufig irisirende, strahlig spiessige Massen dar; sein specif. Gewich = 4,62. Es ist leicht schmelzbar, in dünnen Splittern schon in de Hitze einer Kerzenflamme (wodurch es sich leicht von Braunstein un terscheidet); es ist weich, abfärbend, leicht zerreiblich, giebt ei schwarzes Pulver und wird bei abgehaltener Luft in der Hitze unzersetz verflüchtigt. Im Allgemeinen zeigt es dasselbe chemische Verhalter wie das amorphe Schwefelantimon; nur sind die Einwirkungen auf da krystallinische Sulfid begreiflicherweise weniger rasch, und oft wenige vollständig (s. unten). Es ist selten reines Schwefelantimon, sonder enthält gewöhnlich Blei, Kupfer und Eisen, und wohl meistens wenig stens geringe Spuren Arsen. Das Rosenauer Antimonium wird fü das reinste gehalten. Wittstein[1]) untersuchte vier verschiedene Sor ten von *Antimonium crudum* mit nachfolgendem Resultat:

[1]) Buchn. Repert. f. Pharm. [3.] Bd. V. S. 67. — Nach dem älteren Atom gewicht (Sb = 129) berechnet sich bei allen Proben auf 1 Aeq. Antimon etwa mehr als 3 Aeq. Schwefel (das Blei als PbS, und das Eisen als FeS_2 berechnet) und Wittstein nimmt daher an, dass das Antimonium crud. etwas Persulfid ent halte, dessen Menge er zu 4,9, 19,3, 19,0, und 8,0 Proc. berechnet. Nach der neueren Atomgewicht (Sb = 120) geben die obenstehenden Analysen bei 1 und etwas zu wenig Schwefel (0.9 und 0.71) zur Bildung von Antimonsulfid; bei 2 un 3 ist wohl ein kleiner Ueberschuss (1.8 und 1,0); bei der Art der Analyse abei

Digitized by Google

Es enthielten:

	Antimon.	Blei.	Eisen.	Arsen.	Schwefel.
1. buntangelaufenes von Kronach in Oberfranken . . .	62,48	10,40	0,70	Spur	26,42
2. nichtangelaufenes ebendaher .	59,67	11,96	0,63	Spur	27,74
3. ungarisches	70,26	—	0,31	—	29,43
4. englisches	71,98	—	—	—	28,02

Rein darstellen lässt sich das krystallinische Schwefelantimon aus dem natürlichen unreinen schwieriger, als durch Zusammenschmelzen reinen Antimonmetalls mit Schwefel. 13 Gewichtstheile reines Metallpulver mit 5 Thln. Schwefelblumen werden möglichst innig gemengt und portionenweise in einen erhitzten hessischen Tiegel eingetragen und vor jedem Zusatz einer neuen Portion zugewartet bis die Verbindung der früheren unter Feuererscheinung vor sich gegangen ist; man lässt nach dem Zusammenschmelzen bedeckt erkalten. Feines Pulvern des Metalls und möglichst inniges Mengen mit Schwefel ist nothwendig, da sich sonst eine gewisse Menge Metall unverbunden am Boden des Tiegels ausscheidet, von einem solchen Regulus kann aber das Schwefelantimon leicht mechanisch getrennt werden. Es wird auch empfohlen, das Product noch einigemale mit geringeren Schwefelmengen zusammenzuschmelzen.

Die Prüfung des grauen Schwefelantimons auf andere Schwefelmetalle lässt sich in der Weise ausführen, dass man dasselbe fein gepulvert mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt, bis es vollständig zersetzt ist. Ist das Schwefelantimon ziemlich bleihaltig gewesen, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung, besonders auf Zusatz von Weingeist, Chlorblei ab. Durch Zusatz von Wasser zu der durch Abdampfen von einem Theil der überschüssigen Säure befreiten Lösung wird Algarothpulver niedergeschlagen, während Eisen, Kupfer und Arsen als Chloride neben etwas Antimonchlorid in Lösung bleiben. Ammoniakflüssigkeit schlägt aus derselben das Eisenoxyd und Antimonoxyd nieder. Das Kupfer bleibt bei überschüssigem Ammoniak in Lösung und färbt diese blau. Eisen kann in einem anderen Theil der Lösung auch durch Ferrocyankalium oder Rhodankaliumlösung, die einen blauen Niederschlag oder blutrothe Färbung hervorbringen, nachgewiesen werden.

Auf Arsen lässt sich das Schwefelantimon prüfen durch Pulvern, Verpuffen mit Chilisalpeter und kohlensaurem Natron, Auskochen mit Wasser, und Versetzen des Filtrates mit Salzsäure, Reduciren durch schweflige Säure und Fällen mit Schwefelwasserstoff, wodurch das Arsen als Schwefelarsen ausgeschieden wird, welches dann weiter zu untersuchen ist, da ihm noch Schwefelantimon beigemengt sein kann.

Wackenroder behandelt 20 Grm. Schwefelantimon in der angegebenen Weise mit 20 Grm. kohlensaurem Natron und 40 Grm. Chilisalpeter; aus dem Schwefelwasserstoffniederschlag wird das Schwefelarsen mit kohlensaurem Ammoniak ausgezogen, wobei das Schwefelantimon zurückbleibt.

---

bei welcher die Controle für die richtige Bestimmung des Schwefels fehlt, und bei der das Antimon gar nicht bestimmt wurde, erscheint Wittstein's Annahme von der Gegenwart von Antimonpersulfid nicht hinreichend begründet, um so weniger, da seiner Annahme bekanntlich die Thatsache widerspricht, dass das Antimonpersulfid beim Schmelzen sich zersetzt in freien Schwefel und Antimonsulfid.

Digitized by Google

Nach Weigand lässt sich aber zuerst dem feingepulverten Schwefelantimon der grösste Theil des Arsens durch 48stündige Digestion mit der doppelten Menge ätzenden Ammoniaks in einer verschlossenen Flasche und öfteres Schütteln entziehen. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält neben dem Schwefelarsen immer etwas Schwefelantimon, die beide durch Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure daraus niederfallen. Man kann deshalb die ammoniakalische Lösung zuerst an der Luft stehen lassen, wobei das Antimon sich oxydirt und als Oxyd ausscheidet; aus dem Filtrat fällt dann Salzsäure, am besten nach Zusatz von etwas Schwefelwasserstoff das Arsen. Der auf eine oder die andere Weise erhaltene Niederschlag ist dann auf eine der im Artikel „Arsen" angegebenen Methoden weiter zu untersuchen.

Vorzugsweise ist der beim schwachen Erwärmen von etwas überschüssigem Schwefelantimon mit Salzsäure bleibende unlösliche Rückstand auf Arsen zu untersuchen.

Amorphes Antimonsulfid, braunrothes Schwefelantimon, zum Theil Mineralkermes, Karthäuserpulver, *Kermes minerale, Pulvis Carthusianorum, Sulphur stibiatum rubrum, Stibium sulphuratum rubeum.*

Die Vorschriften zur Darstellung des sogenannten Mineral-Kermes sind sehr zahlreich, keineswegs aber liefern alle ein gleiches Product. Die hauptsächlichste Verschiedenheit in den gewonnenen Producten beruht in einem wechselnden Gehalt von Antimonoxyd, welches dem Antimonsulfid meistens beigemengt ist, man muss deswegen oxydfreien Kermes von dem oxydhaltenden unterscheiden. Der oxydfreie Kermes ist nur amorphes Antimonsulfid und unterscheidet sich vom *Antimonium crudum* wesentlich nur durch den Mangel an Krystallgestalt, seine feinere Vertheilung und die braunrothe Farbe. Man kann amorphes Antimonsulfid, nach Fuchs, durch Schmelzen von grauem Schwefelantimon während längerer Zeit und sehr rasches Erkalten erhalten, indem man das Glas, worin die Schmelzung vorgenommen wurde, in eine grössere Menge kalten Wassers wirft.

Der oxydfreie Kermes, reines amorphes Schwefelantimon wird auf nassem Wege, nach Liebig's Methode, durch Fällen der Lösung von Schwefelantimon in Kalilauge mit Säure (s. oben) erhalten; oder durch Glühen von 1 *Antimonium crudum* mit 2 Thln. schwarzem Fluss (aus 1 Salpeter und 2 Weinstein); die geglühte Masse wird mit Wasser ausgekocht, und das klare Filtrat mit kohlensaurem Alkali versetzt; der Niederschlag ist oxydfreier Kermes (Liebig).

Endlich wird amorphes Schwefelantimon immer durch Zersetzung der reinen Antimonlebern (S. 124 u. 125) erhalten; und aus dem oxydhaltenden Kermes, wenn dieser mit Weinsäure bei gelinder Wärme digerirt und dadurch das Oxyd gelöst wird.

Die gewöhnlichsten Methoden der Darstellung von Kermes auf nassem Wege beruhen auf dem Verhalten des Schwefelantimons gegen Alkalien (S. 129). Die meisten liefern einen oxydhaltenden Kermes, der vielleicht gerade durch den Gehalt an Oxyd wirksamer sein mag; durch Weinsäure kann dieses entzogen werden.

Die älteste vom Pater La Ligerie herstammende Methode, den Kermes zu bereiten, besteht darin, dass man feingepulvertes graues Schwefelantimon mit einer Lösung kohlensauren Alkalis kocht und die heiss

Digitized by Google

filtrirte Lösung erkalten lässt, wobei sich Kermes abscheidet. Dieselbe ist auch in der neuesten Auflage der preussischen Pharmakopoe aufgenommen, wo sich folgende besondere Vorschrift findet.

Drei Pfund kohlensaures Natron werden in 30 Pfund gewöhnlichen Wasser gelöst und bis zum Sieden erhitzt, der Lösung unter Umrühren vier Unzen geschlämmtes graues Schwefelantimon zugesetzt, mit dem Kochen zwei Stunden fortgefahren, das verdampfte Wasser immer wieder ersetzt, und die Lösung siedend heiss in ein Gefäss, das heisses Wasser enthält, filtrirt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag auf ein Filter gebracht und auf diesem mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis die Flüssigkeit rothes Lackmuspapier nicht mehr bläut und anfängt etwas gefärbt abzufliessen. Der Niederschlag, oxydhaltender Kermes, wird zuletzt etwas zwischen Fliesspapier gepresst, bei etwa 25° C. getrocknet, rasch zerrieben und an einem dunkeln Ort in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Wegen der Schwerlöslichkeit des krystallisirten Schwefelantimons in kohlensaurem Natron schlägt Liebig vor, zuerst amorphes Schwefelantimon darzustellen, um es zur Kermesbereitung zu verwenden. Die Vorschrift, die er dazu giebt und welche auch Kossmann[1]) als die beste empfiehlt, ist folgende: Man koche 1 Thl. fein gepulvertes graues Schwefelantimon mit 1 Thl. Kalihydrat und 30 Thln. Wasser (oder 1 Thl. Schwefelantimon, 4 Thle. Kalilauge von 2,25 specif. Gew. und 12 Thle. Wasser oder 1 Thl. Schwefelantimon, 1 Thl. kohlensaures Kali, 1 $^1/_2$ Thl. Kalkhydrat und 15 Thle. Wasser) eine Stunde lang und setze zu der filtrirten noch heissen Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure, um das amorphe Schwefelantimon zu fällen; das dickliche Gemenge theile man in drei Theile und übergiesse es in drei verschiedenen Gefässen mit Wasser, lasse es absitzen, entferne das Wasser und erneuere es bis der Niederschlag gut ausgewaschen ist, bringe sodann die Niederschläge auf drei verschiedene Filter. Man löse 1 Thl. wasserfreies (oder 2,7 krystallisirtes) kohlensaures Natron in 34 Thln. Wasser, und trage in die filtrirte Lösung den Niederschlag vom ersten der drei Filter ein, koche eine Stunde lang und stelle die Lösung, in der kein ungelöstes Schwefelantimon zurückgeblieben sein wird, zum Erkalten. Es scheidet sich hierbei der Kermes ab; die über demselben stehende Flüssigkeit wird zum Kochen gebracht und der zweite Niederschlag zugefügt, ebenso wie mit dem ersten verfahren, dann wird das Nämliche mit dem dritten Niederschlage vorgenommen. Der aus der zweiten Kochung sich absetzende Kermes ist gewöhnlich der schönste. Die Niederschläge werden mit kaltem Wasser ausgewaschen, das Gewicht derselben nach dem Trocknen beträgt nahezu die Hälfte des angewendeten grauen Schwefelantimons. Der Vorgang bei diesem Verfahren ist unten bei dem Verhalten des Antimonsulfids gegen reine und kohlensaure Alkalien genau angegeben.

Weil die Lösungen der ätzenden Alkalien das Schwefelantimon viel reichlicher auflösen als die der kohlensauren, wird auch Kali- oder Natronlauge als Lösungsmittel angewendet. Sind die Lösungen der Alkalien in grossem Ueberschuss vorhanden, so setzt sich aus den mit Schwefelantimon gekochten Flüssigkeiten beim Erkalten kein Kermes ab. Die Mutterlaugen, nach dem Absetzen des Kermes mit dem noch

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim. [3.] V. T. I, p. 18 u. 321.

Digitized by Google

ungelösten Theil des grauen Schwefelantimons gekocht, liefern noch neue kleinere Mengen von Kermes. Wenn man, nach Duflos, 100 Thle. graues Schwefelantimon $^1/_4$ Stunde lang mit einer Lösung von 30 Thln. Kalihydrat in 300 Thln. Wasser kocht, so erhält man nach dem Erkalten 25 Thle. Kermes, eine zweite Kochung der Mutterlauge mit dem unzersetzten Schwefelantimon liefert 10 Thle., eine dritte 3,2 Thle. Kermes. Aus einer überschüssiges ätzendes Alkali enthaltenden, und nach dem Erkalten nichts absetzenden Lösung wird Kermes abgeschieden, wenn man einen Strom von Kohlensäure durch dieselbe leitet, und nachdem auch Kohlensäure nichts mehr abscheidet, fällen stärkere Säuren noch mehr Kermes; der auf diese Weise bereitete Kermes enthält gewöhnlich auch etwas Antimonoxyd, namentlich aber ist dem Schwefelantimon etwas Antimonpersulfid-Schwefelkalium oder -Schwefelnatrium beigemengt, welches sich nach der Ansicht von H. Rose dadurch bildet, dass ein Theil des Antimons durch Luftzutritt sich oxydirt und seinen Schwefel an einen anderen Theil Antimonsulfid abgiebt, Persulfid bildend. Es findet sich in dem frischen Niederschlage, der eine dunkelbraune, schwierig auswaschbare und schwer zu trocknende Masse darstellt, reichlicher, dieser ist nämlich $2\,SbS_3 + KS\,.\,SbS_5$; es wird aber durch Auswachen mit heissem Wasser ziemlich daraus entfernt, und was zurückbleibt ist $9\,SbS_3 + KS\,.\,SbS_5$.

Weitere Methoden der Darstellung des Kermes sind: Kochen des Schwefelantimons mit Kalilauge und Schwefel, oder Kochen einer Lösung von Antimonpersulfid-Natrium mit metallischem Antimon, Filtriren und Fällen durch eine Säure. Der letzte Weg wurde vorgeschlagen, weil sich das Antimonpersulfid-Natrium arsenfrei erhalten lässt, und daher durch Kochen mit arsenfreiem Antimon sich arsenfreier Kermes darstellen lasse; es werden also zwei arsenfreie Präparate vorausgesetzt, der Vortheil ist daher nicht gross.

Der oxydfreie Kermes, nach der Methode von Fuchs dargestellt, ist eine dichte rissige Masse von muschligem Bruch und härter als Grauspiessglanz, seine Farbe ist bleigrau, in dünnen Stücken dunkelhyazinthroth, die des Pulvers rothbraun, etwas minder hell als die des gewöhnlichen Kermes; sein specif. Gewicht ist 4,15. Das nach anderen Methoden gewonnene amorphe Sulfid ist ein braunrothes lose zusammenhängendes Pulver, das auf Papier beim Reiben einen braunrothen Strich giebt; es ist specifisch leichter als Grauspiessglanzerz, und leitet nicht die Elektricität; es enthält Wasser, welches noch unter 100° C. entweicht. Wird oxydfreier Kermes einige Zeit lang mit kalter Chlorwasserstoffsäure behandelt, oder geschmolzen und sehr langsam abgekühlt, so verwandelt er sich in krystallinisches Schwefelantimon, der oxydhaltige aber liefert im letzteren Falle nur eine schlackenartige Masse ohne krystallinisches Gefüge.

Der gewöhnliche Kermes ist nicht reines Antimonsulfid, sondern enthält wechselnde Mengen von Antimonoxyd, und nicht selten Antimonsulfid-Schwefelnatrium. Die mikroskopische Untersuchung des Kermes zeigt, dass das Antimonoxyd nicht in chemischer Verbindung darin existirt, da man neben dem Antimonsulfid zahlreiche kleine weisse Krystallnadeln darin wahrnimmt. Die Menge des Antimonoxyds ist in demjenigen Kermes am geringsten, der durch einmaliges Auskochen des grauen Schwefelantimons gewonnen wurde. Kermesproben, die durch ein zweitmaliges oder drittes Auskochen erhalten worden waren, erga-

Digitized by Google

ben einen immer reichlichern Antimonoxydgehalt [1]). Auch die Temperatur, unter welcher die Kermesausscheidung erfolgt, bedingt einen verschiedenen Antimonoxydgehalt.

Die Farbe des gewöhnlichen Kermes ist braunroth, derselbe ist ein lose zusammenhängendes Pulver, das beim Reiben auf Papier einen braunrothen Strich giebt. Nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser wird der Strich des Kermes schwarzgrau (Liebig). Durch Schmelzen und langsames Abkühlen liefert der oxydhaltende Kermes eine schlackenartige Masse, die nichts Krystallinisches zeigt.

Das Antimonsulfid erleidet durch Einfluss anderer Körper verschiedene Zersetzungen, und zwar das amorphe leichter als das krystallinische, im Ganzen aber kommen beide in dieser Hinsicht ziemlich mit einander überein. Das trockene amorphe Antimonsulfid verglimmt an der Luft, wenn es mit einem glühenden Körper berührt wird, das graue Schwefelantimon verbrennt, bis über den Schmelzpunkt erhitzt, mit blauer Flamme (ohne Flamme bei geringer Hitze, s. Antimonasche); die Oxydationsproducte sind schweflige Säure, Antimonoxyd und Antimonsäure. Das amorphe Antimonsulfid wird, im frisch gefällten Zustande mit sehr viel Wasser übergossen und lange damit gekocht, zerlegt, und es bleiben Schwefelwasserstoff und Antimonoxyd gelöst, in lufthaltigem Wasser sollen geringe Mengen von Kermes nach und nach völlig verschwinden. Wasserdampf über glühendes Schwefelantimon geleitet, bildet ebenfalls Antimonoxyd und Schwefelwasserstoff; ersteres verbindet sich mit unzersetztem Schwefelantimon, und es sublimirt ein pomeranzengelber Körper.

Chlor zersetzt das Antimonsulfid in der Wärme vollständig unter Bildung von Antimonchlorid und Chlorschwefel.

Chlorwasserstoffgas zerlegt das Antimonsulfid in der Hitze, wie starke wässerige Salzsäure beim Kochen in Schwefelwasserstoff und Antimonchlorid, das im letzteren Falle in überschüssiger Säure gelöst bleibt (s. Antimonchlorid).

Durch concentrirte Salpetersäure wird das Antimon des Antimonsulfids zu Antimonoxyd, der Schwefel theilweise zu Schwefelsäure oxydirt, ein Theil des Schwefels bleibt dem weissen, Antimonoxyd, Schwefelsäure und Salpetersäure haltenden Pulver beigemengt.

Königswasser mit überschüssiger Salzsäure löst das Schwefelantimon, es entsteht Antimonchlorid und Schwefelsäure, der Rückstand ist Schwefel, dem oft etwas Antimonsäure beigemengt ist.

Concentrirte Schwefelsäure bildet schweflige Säure und schwefelsaures Antimonoxyd, während der Schwefel zusammengeballt zurückbleibt.

Wasserstoffgas über glühendes Antimonsulfid geleitet, reducirt daraus Metall unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Kohle damit heftig geglüht, soll Schwefelkohlenstoff und metallisches Antimon erzeugen.

Wird ein trockenes Gemenge von gleichen Theilen Antimonsulfid

---

[1]) Nach Versuchen von Sonnenberg stieg der Gehalt des Kermes an Antimonoxyd bei viermaligem Auskochen von 8 Proc. auf 33, 43 und 67 Proc. Wenn dies richtig ist, folgt daraus, dass der Kermes jedenfalls ein unsicheres Präparat bleibt, und dass zu seiner Darstellung eine genaue und feste Vorschrift zu geben ist, wenn man nicht vorzieht Oxyd und Sulfid in bestimmten Verhältnissen zu mengen, was wohl allein ein gleichbleibendes Product giebt.

Digitized by Google

und Jod in einer Retorte im Sandbade langsam erwärmt, so erheben sich rothe Dämpfe von Antimonjodid-Sulfid, welches sich in der Vorlage verdichtet. Derselbe Körper bildet sich, wenn 24 Thle. Antimon, 9 Thle. Schwefel und 68 Thle. Jod, oder wenn 2 Thle. Antimon mit 9 Thln. Jodschwefel der Sublimation unterworfen werden. Das Sublimat stellt glänzende durchsichtige blutrothe Blätter und Nadeln dar, die leichter sich verflüchtigen als das Antimonjodid, und in gelinder Wärme schmelzbar sind. Die Masse hat einen stechenden Geschmack und widrigen Geruch. Henry und Garot geben ihr die gewiss unrichtige Formel SbS_3I_3. Wird sie an der Luft stark erhitzt, so zerfällt sie in schweflige Säure, Joddampf und Schwefel, Antimon und Antimonoxyd. Durch Chlor wird sie in Chlorantimon, Chlorschwefel und Chlorjod umgewandelt. In Wasser zerfällt sie in Jodwasserstoff und ein Gemenge von ungelöstem Schwefel, Antimonoxyd und etwas Jodantimon.

Mit salpetersaurem Kali oder Natron geglüht, wird das Schwefelantimon mit grosser Heftigkeit oxydirt; unter Feuererscheinung schmilzt die Mischung mit Aufschäumen und wird, wenn die Verbrennung vollendet ist, wieder trocken, und weiss, wenn das Schwefelantimon rein von fremden Metallen war. Nimmt man weniger Salpeter, als zur vollständigen Verbrennung gehört, z. B. auf 10 Thle. Antimon weniger als 14 Thle. Salpeter, so bleibt eine Doppelverbindung von Schwefelkalium, Schwefelantimon und Antimonoxyd. Je nach dem Verhältniss an Salpeter, enthält die verbrannte Masse Antimonsäure, antimonige Säure oder Antimonoxyd und Schwefelsäure, verbunden mit Kali. Bei einem Verhältniss von 10 Thln. Schwefelantimon auf 17 Thle. Salpeter ist Sauerstoff genug vorhanden, um allen Schwefel in Schwefelsäure und alles Antimon in Antimonsäure zu verwandeln; setzt man dieser Mischung vor der Verpuffung noch 4 Thle. kohlensaures Kali zu, so bleiben die gebildeten Säuren als neutrale Salze in der verbrannten Mischung.

Mehrere Metalle entziehen dem Antimonsulfid in der Glühhitze, mit demselben zusammengebracht, den Schwefel, so z. B. Eisen, Kalium und Natrium (Potasche oder Soda mit Kohle gemengt) und andere. Es bildet sich dabei Schwefelmetall, das sich zuweilen mit unzersetztem Antimonsulfid verbindet, und andererseits kann sich überschüssiges Metall mit dem reducirten Antimon vereinigen.

Mit verschiedenen Schwefelmetallen geht das Antimonsulfid zum Theil natürlich vorkommende Verbindungen ein, Sulfantimoniite nach Berzelius, das sind Sulfosalze, worin dem Antimonsulfid die Rolle der Säure zukommt. Es gehören dahin der Haidingerit, Berthierit, Nickelspiessglanzerz, Rothgültigerz, einige Fahlerze, Heteromorphit, Boulangerit, Jamesonit, Meneghinit (s. diese Art. und Antimonerze). Die wichtigsten Sulfantimoniite sind die der niedrigsten Sulfurete der Alkalimetalle, die sogenannten Antimonlebern, Spiessglanzlebern, *Hepar antimonii*. Gemengt mit Oxyd in wechselnden Verhältnissen erhält man sie beim Zusammenschmelzen von kohlensauren Alkalien mit Schwefelantimon, oder von metallischem Antimon mit schwefelsaurem Kali; frei von Oxyd werden sie erhalten, wenn schwefelsaure Alkalien und Kohle mit Schwefelantimon, oder kohlensaure Alkalien mit Schwefel, Schwefelantimon und Kohle, oder Antimonpersulfid-Natrium mit metallischem Antimon zusammengeschmolzen werden.

Digitized by Google

Alle diese Antimonlebern sind sehr leichtflüssig, an der Luft zerfliesslich oder unveränderlich, je nach dem Verhältniss des alkalischen Schwefelmetalls und des Schwefelantimons; sie sind im Wasser mehr oder weniger löslich, wenn das Gewichtsverhältniss des Schwefelantimons zum Schwefelalkali kleiner ist, wie 2 : 1; sie sind unlöslich, wenn das erstere grösser ist.

Im geschmolzenen Zustande sind die Antimonlebern schwarz oder schwarzbraun, krystallinisch; ihre Auflösungen, mit gepulvertem Schwefelantimon gekocht, lösen eine neue Quantität davon auf, welche sich beim Erkalten als flockiger Niederschlag, eine Verbindung von Schwefelantimon mit dem Schwefelalkali, abscheidet. Aus den Auflösungen schlagen Säuren amorphes Antimonsulfid nieder; auf eine ähnliche Art verhält sich kohlensaures Ammoniak. Doppeltkohlensaure Alkalien schlagen sogleich unlösliches Schwefelantimon-Schwefelkalium oder -Schwefelnatrium nieder; mit gewöhnlichen kohlensauren Alkalien vermischt, bleibt die Auflösung anfangs klar, erstarrt aber nach einiger Zeit zu einer zitternden Gallerte, welche die nämliche Verbindung enthält. Dasselbe geschieht, wenn die mit Antimonsulfid gesättigte Auflösung der Lebern in Wasser mit vielem kalten Wasser verdünnt wird. An der Luft verändert sich die Auflösung der Antimonlebern ausnehmend schnell, es entsteht eine Antimonpersulfid-Verbindung, und es scheidet sich eine Portion Antimonsulfid in Gestalt brauner, metallisch glänzender Häute oder als Pulver ab.

Das Verhalten der Metalloxyde, besonders das der reinen und der kohlensauren Alkalien gegen Schwefelantimon, bietet in Hinsicht auf die Kermesbildung besonderes Interesse, und ist namentlich von Liebig näher untersucht.

Eine geringe Einwirkung zeigt wässeriges Ammoniak auf krystallisirtes und selbst auf amorphes Schwefelantimon; in Schwefelammonium, am leichtesten im Polysulfuret, ist das Antimonsulfid vollständig löslich.

Verhalten der fixen kaustischen Alkalien gegen Schwefelantimon. Die Wirkung, welche die reinen fixen Alkalien auf das Schwefelantimon äussern, ist vorzugsweise studirt worden; sie verhalten sich auf nassem und trockenem Wege vollkommen gleich, und es genügt, die eine oder andere genau zu kennen, um sich alle Erscheinungen dieser Zersetzung, so verwickelt sie auch zu sein scheinen, erklären zu können. Das Schwefelantimon verhält sich gegen Alkalien dem Schwefelarsenik (*Aurum pigmentum*) ähnlich, aber die eigenthümliche Fähigkeit des Antimonsulfids, mit den alkalischen Schwefelmetallen und mit Antimonoxyd Verbindungen in mannigfaltigen Verhältnissen zu bilden, macht, dass die Zersetzungsproducte von denen des Schwefelarseniks abweichen.

Die ätzenden fixen Alkalien lösen auf nassem Wege dargestelltes Schwefelantimon, wenn es, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt damit zusammengebracht wird, schon in der Kälte ohne Rückstand auf und bilden eine vollkommene Auflösung. Diese Auflöslichkeit hat aber eine bestimmte Grenze. Bringt man nämlich mehr Schwefelantimon mit der Lauge zusammen, als in der Kälte aufgelöst werden kann, so wird dieser Ueberschuss zersetzt, und nur eins der Producte dieser Zersetzung geht in die Auflösung ein, es findet unvollkommene Auflösung statt, und es bleibt ein körnig-kry-

Digitized by Google

stallinischer, gelber Rückstand, welcher übrigens vollkommen verschwindet, wenn er wiederholt mit neuer Lauge digerirt wird.

Diese Erscheinung erklärt sich leicht aus den Zersetzungsproducten. Das alkalische Oxyd giebt nämlich seinen Sauerstoff an einen Theil des Schwefelantimons ab und verbindet sich mit dessen Schwefel; auf der einen Seite entstehen 3 At. Einfach-Schwefelkalium, auf der anderen 1 At. Antimonoxyd. Schwefelkalium löst Schwefelantimon in beträchtlicher Menge auf, und Antimonoxyd bildet mit freiem Alkali eine in Wasser, namentlich aber in schwachen Alkalilaugen, lösliche Verbindung. Die vollkommene Auflösung enthält demnach Schwefelkalium (3 KS), Schwefelantimon, Antimonoxyd (SbO_3) und Kali. Die Auflösung des Schwefelantimons wird nun begrenzt durch die Auflöslichkeit des Antimonoxyds in der vorhandenen Alkalilauge. Ist diese mit Antimonoxyd-Alkali gesättigt, und wird derselben mehr Schwefelantimon zugesetzt, so geht die Zersetzung desselben durch das vorhandene freie Alkali noch wie vorher von statten, nur mit dem Unterschiede, dass das neugebildete Antimonoxyd sich nicht auflösen kann, es bleibt im Rückstand, welcher ein Gemenge ist von zwei Verbindungen, nämlich von Antimonoxyd-Alkali und Antimonoxyd-Schwefelantimon. Dieses Gemenge bezeichnet man gewöhnlich als *Crocus antimonii*, Antimonsafran. Das auf Kosten des überschüssig zugesetzten Schwefelantimons neugebildete Schwefelkalium geht aber in die Auflösung ein, und mit ihm eine neue Portion Schwefelantimon. Die Flüssigkeit, welche oben unvollkommene Auflösung genannt wurde, enthält demnach, bei gleichem Volum und gleicher Concentration, die nämliche Quantität Antimonoxyd-Alkali, wie die vollkommene Auflösung; sie enthält aber eine grössere Menge Schwefelkalium und daher mehr Schwefelantimon. Das Verhalten beider Auflösungen gegen andere Körper erklärt sich aus dem Vorhergehenden leicht.

Wird die vollkommene Auflösung mit Wasser verdünnt, und vermischt man sie mit einer Säure, oder leitet Kohlensäure hinein, so entsteht ein feuerrother Niederschlag von reinem Schwefelantimon, ohne dass man die geringste Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas bemerkt. Es ist nämlich klar, dass die Schwefelmenge des Alkalisulfurets (3 KS) genau entspricht dem Sauerstoffgehalt des Antimonoxyds (SbO_3); beide befinden sich in der Flüssigkeit neben einander. Durch den Zusatz einer Säure muss mithin das Alkalisulfuret zerlegt werden in Oxyd und in eine Quantität Schwefelwasserstoff, welche genau hinreicht, um mit dem Antimonoxyd Wasser und Antimonsulfid zu bilden.

Die unvollkommene Auflösung verhält sich anders. Der Zusatz einer Säure bewirkt zwar ebenfalls eine Fällung von Schwefelantimon, allein es entwickelt sich hierbei eine reichliche Quantität Schwefelwasserstoff; dies kann natürlich nicht anders sein, da das zur Reduction desselben erforderliche Antimonoxyd bei der Bildung dieser Auflösung als Crocus ungelöst im Rückstand blieb.

Gegen kohlensaures Ammoniak und doppelt-kohlensaure Alkalien verhalten sich beide Auflösungen auf eine andere Weise. Werden sie im concentrirten Zustande damit vermischt, so erhält man einen schmutzigbraunen, gallertartigen Niederschlag, welcher eine unauflösliche Verbindung ist von 3 At. Schwefelantimon mit 1 At. Schwefel-Kalium oder -Natrium, und es bleibt in der Flüssigkeit Schwefel-Kalium oder -Natrium zurück. Es findet ferner eine Zersetzung des Antimonoxyd-Alkalis

statt, von welchem der grösste Theil niederfällt, wenn durch den Zusatz des doppelt-kohlensauren Salzes das ätzende Alkali in einfach-kohlensaures übergeht. Die Abscheidung des Antimonoxyds wird aber nicht ausschliesslich von dem Zusatz des doppelt-kohlensauren Salzes bewirkt, sondern da das Antimonoxyd eine ausgezeichnete Verwandtschaft zu Schwefelantimon besitzt, mit dem es gern Verbindungen in festen Verhältnissen bildet, so erfolgt bei der Abscheidung beider aus der nämlichen Flüssigkeit eine partielle Zersetzung des Schwefelantimon-Schwefelalkalimetalles, in der Art, dass ein Theil des letzteren vertreten wird durch Antimonoxyd.

Es ist klar, dass bei der Zersetzung der vollkommenen Auflösung mit doppelt-kohlensauren Alkalien der Niederschlag mehr Oxyd enthält, als bei der unvollkommenen; denn die letztere enthält, im Verhältniss zum aufgelösten Schwefelantimon, von Anfang an weniger Oxyd.

Mit einfach kohlensauren fixen Alkalien lassen sich beide Auflösungen ohne Trübung mischen, nach einiger Zeit erstarrt aber die Mischung zu einer durchscheinenden braunen Gallerte, welche die nämlichen Bestandtheile wie der erwähnte Niederschlag enthält.

Die unvollkommene, d. h. die mit Schwefelantimon gesättigte Auflösung wird häufig beim Verdünnen mit Wasser gallertartig, indem mit der Concentration die Auflöslichkeit des Schwefelantimons in dem Schwefelkalium abnimmt; der Niederschlag ist rothbraun und enthält die oft erwähnte Verbindung von Antimonsulfid mit alkalischem Schwefelmetall und eine gewisse Portion Schwefelantimon-Antimonoxyd.

Mit einem löslichen Bleisalze vermischt, geben beide Auflösungen einen Niederschlag, welcher neben freiem Bleioxyd Schwefelblei, Schwefelantimon und Antimonoxyd enthält.

Die vollkommene Auflösung absorbirt an der Luft mit Begierde Sauerstoffgas; nach einiger Zeit bemerkt man auf dem Boden des Gefässes glänzende weisse Krystalle von antimonsaurem Alkali; mit doppelt kohlensauren Alkalien vermischt, giebt die Lösung jetzt keinen Niederschlag mehr; aber Säuren schlagen daraus Goldschwefel nieder unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Die Aenderung, welche die Auflösung erleidet, ist folgende:

Von den 3 At. Schwefelkalium (3KS) oxydiren sich 2 At. Kalium, und diese geben ihren Schwefel an das aufgelöste Schwefelantimon ab; es entsteht Antimonpersulfid-Schwefelkalium ($SbS_5 + KS$). Bis zu dem Zeitpunkte, wo sich diese Verbindung gebildet hat, geht der Sauerstoff an das Alkalimetall; man bemerkt kein antimonsaures Alkali; nachdem aber alles Antimonsulfid in Antimonpersulfid verwandelt ist, tritt der Sauerstoff der Luft an das aufgelöste Antimonoxyd-Kali; das Oxyd geht in Antimonsäure über.

In dem Vorhergehenden sind die Veränderungen berührt worden, welche amorphes Schwefelantimon, also in dem höchsten Zustande der Zertheilung, in der Kälte durch kaustische Alkalien erleidet. Die Wirkung der kaustischen Alkalien auf überschüssiges Schwefelantimon in der Hitze und die Producte, die sich hierbei bilden, sind die nämlichen, mit dem einzigen Unterschiede jedoch, dass sich in der heissen Flüssigkeit, und zwar in dem entstandenen Alkalisulfuret, mehr Schwefelantimon auflöst, als sie in der Kälte zurückbehalten kann, woher es kommt, dass die Flüssigkeit beim Erkalten einen Niederschlag bildet, welcher alles überschüssige Schwefel-

Digitized by Google

antimon enthält. Dieser Niederschlag ist aber nicht reines Schwefelantimon, denn die Verwandtschaft dieses Körpers bedingt eine partielle Zersetzung der aufgelösten Materien in der Art, dass eine Portion davon mit Schwefelalkalimetall, eine andere mit dem vorhandenen Antimonoxyd in Verbindung tritt. Dieser Niederschlag ist demjenigen ähnlich zusammengesetzt, welcher beim Zusatz von doppelt-kohlensaurem Alkali zu der in der Kälte bereiteten Auflösung des Schwefelantimons in Aetzkali gebildet wird.

Wird die über diesem Niederschlage stehende kalte Flüssigkeit von demselben getrennt, mit doppelt-kohlensaurem Alkali vermischt, so erhält man einen neuen Niederschlag von derselben Farbe, aber von anderer Zusammensetzung, denn er enthält kein Antimonoxyd mehr; er ist eine Verbindung von Schwefelantimon mit Alkalimetallsulfuret.

Alle seither erwähnten Niederschläge ändern sich in ihrer Zusammensetzung, wenn sie sehr lange mit kaltem lufthaltigen oder mit kochendem Wasser behandelt werden. Den antimonoxydhaltigen entzieht das Wasser fortwährend Antimonoxyd in Verbindung mit Alkali; zuletzt bleibt Antimonsulfid von dunkler Farbe.

Die kaustischen Alkalien verhalten sich gegen krystallinisches Antimonsulfid ähnlich wie gegen amorphes, nur mit dem Unterschiede, dass es, seiner Beschaffenheit wegen, weniger leicht aufgelöst wird, und dass in der Kälte unter allen Umständen Crocus zurückbleibt. Nach Berzelius beträgt das Gewicht desselben 49 Proc. von dem angewandten Schwefelantimon; allein dieses Verhältniss wechselt nach der Menge der Kalilauge und nach dem Grade der Verdünnung der Flüssigkeit, und bei fortgesetzter Behandlung mit frischer Kalilauge verschwindet er vollkommen.

Das Verhalten der mit krystallinischem Schwefelantimon und Aetzlauge erhaltenen Auflösung ist unter gleichen Verhältnissen vollkommen das nämliche wie das der unvollkommenen Auflösung des auf nassem Wege dargestellten Schwefelantimons; eine nähere Vergleichung ist deshalb unnöthig, indem, wie bemerkt, nicht die mindeste Verschiedenheit stattfindet. Dasselbe gilt für das Verhalten der sogenannten Antimonlebern, wenn sie im Wasser ganz oder theilweise löslich sind. Einige besondere Erscheinungen sollen aber hier berührt werden.

Kohlensaure Alkalien schmelzen mit krystallinischem wie mit amorphem Schwefelantimon in allen Verhältnissen zusammen, es entwickelt sich die Kohlensäure unter Aufschäumen und nie entsteht hierbei eine Oxydationsstufe des Schwefels; stets wird auf der einen Seite ein alkalisches Schwefelmetall und auf der anderen Antimonoxyd gebildet; die Mischung enthält beide in Verbindung mit überschüssigem Schwefelantimon und Alkali. Je nach der Menge des vorhandenen kohlensauren Alkalis bedarf die Mischung einer höheren Temperatur zum Schmelzen, und der Unterschied der Temperatur allein bedingt hierbei eine Verschiedenheit der entstehenden Producte.

Das Verhältniss von 4 Thln. Schwefelantimon auf 1 Thl. kohlensaures Alkali giebt bei dem Zusammenschmelzen eine leichtflüssige, nach dem Erkalten eisengraue, vollkommen homogene krystallinische Masse, welche vom Wasser nicht angegriffen wird.

Bei einem Verhältniss von 2 Thln. kohlensaurem Alkali auf 1 Thl. Schwefelantimon erfordert die Mischung zum Schmelzen eine starke

Digitized by Google

Rothglühhitze; es scheiden sich nach dem Erkalten 12 Proc. metallisches Antimon ab; die erhaltene Antimonleber ist hellbraun, an der Luft zerfliesslich, vollkommen auflöslich im Wasser. Die Abscheidung des Metalles beruht auf der Zerlegung des in der Mischung befindlichen Antimonoxyd-Alkalis, welches hierdurch in antimonsaures Salz übergeht. Bei Verhältnissen, welche zwischen beiden angegebenen liegen, ist die Mischung weniger strengflüssig; bei gleichen Theilen Schwefelantimon und kohlensaurem Alkali scheiden sich nur 5 Proc. Metall ab, bei $2\frac{1}{2}$ Thln. des ersteren uud 1 Thl. des anderen bemerkt man keine Abscheidung. In dem Verhältniss, als die Menge des Schwefelantimons in diesen Mischungen zunimmt, wird die gebildete Antimonleber weniger auflöslich im Wasser. Der unauflösliche Rückstand enthält das überschüssige Schwefelantimon, verbunden mit einer Portion des Alkalimetallsulfurets und mit Oxyd; er ist von derselben Beschaffenheit, wie der auf nassem Wege dargestellte Crocus, enthält aber in den meisten Fällen mehr Schwefelantimon.

Kaltes und heisses Wasser verhält sich gegen diese Antimonleber genau wie Aetzlauge gegen Schwefelantimon unter denselben Umständen.

Verhalten der kohlensauren Alkalien gegen Schwefelantimon auf nassem Wege. Theorie der Kermesbildung. Krystallinisches wie amorphes Schwefelantimon werden in der Kälte von wässerigen Lösungen kohlensaurer Alkalien nicht angegriffen, in der Wärme hingegen erfolgt vollkommene Auflösung, bei dem auf nassem Wege dargestellten Schwefelantimon leicht, bei gewöhnlichem schwierig. Die heisse Auflösung, wenn sie bei Abschluss der atmosphärischen Luft gemacht ist, enthält dieselben Producte, wie die vollkommene Auflösung (S. 126) des amorphen Schwefelantimons in kalter Kalilauge; sie trübt sich beim Erkalten und setzt einen graubraunen Niederschlag ab; er ist von der nämlichen Beschaffenheit und besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie der Niederschlag, welcher durch Zusatz von doppelt-kohlensaurem Alkali zu der kalten vollkommenen Auflösung des Schwefelantimons in Aetzkali gebildet wird.

Wie schon früher erwähnt, enthält der Niederschlag zwei Verbindungen, nämlich: 1) Schwefelantimon-Schwefelalkalimetall und 2) Schwefelantimon-Antimonoxyd. Die Flüssigkeit enthält nach der Abscheidung dieses Niederschlages eine gewisse Portion Schwefelalkalimetall.

Wird die Auflösung des Schwefelantimons in heissem kohlensauren Alkali bei Zutritt der Luft längere Zeit gekocht, so wird durch die Einwirkung des Sauerstoffs die Zusammensetzung und Beschaffenheit des sich bildenden Niederschlages geändert. Von dem vorhandenen Schwefelnatrium oxydirt sich nämlich ein Theil auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, und dieser giebt seinen Schwefel an eine Portion des aufgelösten Schwefelantimons ab, welches dadurch in Antimonpersulfid übergeht, das beim Erkalten in Auflösung bleibt. Die Menge des Antimonoxyds ist daher die nämliche geblieben, die des Schwefelantimons hat sich aber um diejenige Quantität, welche in Auflösung bleibt, vermindert. Die Menge des Schwefelnatriums hat ebenfalls abgenommen, denn ein Theil davon hat sich oxydirt. Die Menge des vorhandenen Antimonoxyds reicht jetzt nicht allein hin, um alles Schwefelalkalimetall in seiner Verbindung mit dem niederfallenden Schwefelantimon zu ersetzen,

Digitized by Google

sondern es bleibt noch eine gewisse Portion Antimonoxyd-Alkali frei in der Flüssigkeit; es fällt eine Verbindung nieder von Schwefelantimon-Antimonoxyd[1]), und dieses ist der eigentliche medicinische Kermes; meistens ist er gemengt mit kleinen Portionen Antimonoxyd-Alkali.

Nach dieser Verfahrungsweise dargestellt, besitzt der Kermes einen, wie angegeben, unter Umständen ziemlich constanten Gehalt an Antimonoxyd deshalb, weil bei Anwendung der kohlensauren Alkalien dasjenige Schwefelantimon, welches davon angegriffen wird, unter allen Umständen vollkommen und ohne Rückstand in die Auflösung eingeht, in der Art also, dass die ganze Quantität der gebildeten Producte gleichzeitig in der nämlichen Flüssigkeit sich befindet.

Man hat eine Zeitlang angenommen, dass das kohlensaure Alkali die Eigenschaft besitze, Schwefelantimon in der Wärme ohne Zersetzung aufzulösen und beim Erkalten unverändert wieder fallen zu lassen, und die Aehnlichkeit in der Farbe ist die Ursache gewesen, dass man den Kermes häufig mit anderen auf nassem Wege gebildeten Schwefelantimon-Niederschlägen identisch hielt; allein man hat die Zersetzung nicht beachtet, welche der Kermes durch anhaltendes Auswaschen erleidet; er unterscheidet sich von allen ähnlichen Schwefelantimon-Niederschlägen darin, dass er kein alkalisches Schwefelmetall enthält, immer vorausgesetzt, dass die Vorschrift, welche zu seiner Darstellung angegeben worden, genau befolgt wird.

Es ergiebt sich aus dem Vorhergehenden, warum die durch Schmelzen dargestellten Präparate, welche in der Medicin mit Unrecht dem wahren Kermes substituirt wurden, in ihrer Zusammensetzung von ihm abweichen, und wie wenig man Ursache hat, sie für identisch damit zu halten. Die zu dieser Darstellung angewendeten Antimonlebern enthalten entweder Antimonoxyd oder antimonige Säure; um die Bildung der letzteren, oder vielmehr die Abscheidung von Metall, zu vermeiden, ist bei manchen Vorschriften ein Zusatz von Schwefel vorgeschrieben. Von der irrigen Voraussetzung, dass der ältere Kermes lediglich amorphes Schwefelantimon, und von dem gewöhnlichen bloss durch die Form oder den grösseren Grad von Vertheilung verschieden sei, sind ferner bei der Darstellung der Antimonleber einige Vorschriften ausgegangen, nach welchen, um das durch Schmelzen gebildete Oxyd zu zerstören, der Mischung eine gewisse Portion Kohle oder Weinstein zugesetzt wird. Ueber das Verhalten der letzteren verweisen wir auf die Angaben über Antimonleber (S. 124 u. folgd.), in Beziehung auf die anderen begnügen wir uns, Folgendes vor Augen zu bringen.

Die zur Darstellung des Kermes benutzten Antimonlebern enthalten: Schwefelantimon, verbunden mit Schwefelalkalimetall; Antimonoxysulfid; Antimonoxyd-Alkali; ferner überschüssiges Schwefelantimon; das Oxysulfid und das Oxyd-Alkali sind nach dem Schmelzen ganz unauflöslich oder kaum noch auflöslich in kaltem Wasser.

Werden diese Antimonlebern mit kaltem Wasser behandelt, so löst sich auf: (überschüssiges) Schwefelalkalimetall und Schwefel-

---

[1]) Nach H. Rose scheidet sich zuerst reines oder fast reines Antimonsulfid ab, erst beim vollständigen Erkalten fällt ein an Antimonoxyd reicher Niederschlag ..en.

Digitized by Google

antimon; es bleibt als Rückstand: (überschüssiges) Schwefelantimon-Schwefelalkalimetall; Antimonoxyd-Schwefelantimon und Antimonoxyd-Alkali. Die Auflösung in kochendem Wasser enthält eine grössere Portion Schwefelantimon, als sie in der Kälte zurückbehalten kann; es wird ferner von dem heissen Wasser eine gewisse, obwohl sehr kleine Portion Antimonoxyd-Alkali aufgelöst, und beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man mithin einen Niederschlag, welcher ein Gemenge ist von vorwaltendem unlöslichen Schwefelantimon-Schwefelalkalimetall mit geringen Portionen Kermes, dessen Entstehung durch das aufgelöste Antimonoxyd bedingt ist.

Hätte sich die Antimonleber vollkommen im Wasser aufgelöst, enthielte mithin die Auflösung alles gebildete Antimonoxyd, so würde man beim Kochen an der Luft einen wahren Kermes erhalten haben; aber es bleibt hierbei stets ein Rückstand, welcher $^{99}/_{100}$ des entstandenen Antimonoxyds enthält, und das erhaltene Präparat muss in demselben Verhältniss von dem eigentlichen Kermes in seinem Oxydgehalt verschieden sein, als dieser Rückstand mehr oder weniger beträgt.

Verhalten des amorphen Schwefelantimons zu Antimonoxyd auf nassem Wege. Beide Materien besitzen zu einander eine ausgezeichnete Verwandtschaft; feucht zusammengebracht entstehen mehrere Verbindungen, verschieden in ihrer Beschaffenheit und in ihrer Zusammensetzung von dem Kermes. Bringt man zu einer in der Kälte gesättigten Auflösung von Schwefelantimon in Schwefelkalium frisch niedergeschlagenes Algarothpulver, so verwandelt sich dies augenblicklich in eine braune Verbindung von Oxyd mit Schwefelantimon; dasselbe geschieht, wenn man Schwefelantimon in einer verdünnten Auflösung von Antimonchlorid vertheilt und nachher Wasser zusetzt, bis dass Oxyd anfängt sich niederzuschlagen. Die Verbindung, welche hier entsteht, ist gelb. Man hat beide lange Zeit, und auch jetzt noch, mit dem *Crocus Antimonii* verwechselt; allein letzterer enthält 30 bis 36 Proc. Antimonoxyd-Alkali, welches in den erwähnten Verbindungen fehlt.

Verhalten von Baryt, Kalk und anderen Oxyden gegen Schwefelantimon. Das gewöhnliche Antimonsulfid mit Kalk, Baryt oder Strontian zusammengeglüht, wird auf eine ähnliche Weise zerlegt, wie bei Behandlung mit fixen und kohlensauren Alkalien; es bilden sich Verbindungen von Antimonsulfid mit Schwefel-Calcium, -Barium, -Strontium, und auf der anderen Seite von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Diese Verbindungen sind im Wasser unlöslich.

Schmilzt man Bleioxyd im Ueberschuss mit Antimonsulfid zusammen, so entwickelt sich schweflige Säure, es entsteht Antimonoxyd und metallisches Blei; ist das Antimonsulfid im Ueberschuss vorhanden, so schmilzt es mit dem Bleioxyd ohne Abscheidung von Metall zusammen. Mit Manganhyperoxyd unter denselben Umständen behandelt, erhält man unter Entwickelung von schwefliger Säure Gemenge von Antimonoxyd mit Manganoxydul.

Schwefelantimon mit schwefelsaurem Bleioxyd zusammengeschmolzen, zerlegt dieses Salz unter Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung von Antimonoxyd. Hierbei wird meistens eine gewisse Quantität Bleioxyd zu Metall reducirt.

Digitized by Google

Antimonpersulfür.

Antimonsulfid, das der antimonigen Säure entsprechende Sulfi SbS_4 ist nicht mit Sicherheit bekannt. Die Lösung von antimonige Säure in Salzsäure giebt mit Schwefelwasserstoffgas einen rothen Nie derschlag; ein eben solcher wird durch Auflösen von antimoniger Säur in Kaliumsulfhydrat und Fällen der Lösung mit Säure erhalten. Die ser Niederschlag schmilzt beim Erhitzen und zerfällt dabei in Anti monsulfid und Schwefel. Wir wissen von diesem Körper noch weni ger als von der entsprechenden Sauerstoffverbindung.

Antimonpersulfid.

Sulfantimonsäure, Fünffach- oder Zweieinhalbfach Schwefelantimon, Spiessglanzschwefel, Goldschwefel *Sulfur auratum antimonii, Sulfur stibiatum aurantiacum, Sul fidum stibicum.* Das Antimonpersulfid lässt sich nicht durch Zusam menschmelzen von Antimonsulfid mit Schwefel für sich darstellen, diese verflüchtigt sich, und es bleibt reines Sulfid zurück; nur unter Einwi kung von Alkalimetallsulfureten geht das Antimonsulfid unter Aufnahm von Schwefel oder unter Abscheidung von Antimonmetall (S. 127 u 129) in Persulfid über. Man erhält dasselbe auch, vielleicht in Verbin dung mit Wasser, indem eine Lösung von Antimonperchlorid in wässe riger Weinsäure mit Schwefelwasserstoffgas gefällt wird.

Die gewöhnlichen Methoden zur Darstellung des Persulfids bestehe alle darin, dass man eine Verbindung desselben mit einem Schwefelalkal metall, Antimonpersulfid-Natrium z. B., darstellt und diese in Wasse gelöst mit einer Säure versetzt, die das Schwefelnatrium zersetzt, ei Alkalisalz unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff bildend, und da Antimonpersulfid fällt. Die Darstellung des Antimonpersulfidalkal metalles kann auf nassem oder auf trockenem Wege geschehen, inden man ein ätzendes Alkali (auch Kalk) mit Schwefelantimon Schwef und Wasser kocht, oder durch Kochen von Antimonleber mit Schwef und Schwefelantimon, oder indem man Schwefelantimon mit Kohle un schwefelsaurem Alkali, oder endlich indem man Schwefelantimon m kohlensaurem Alkali und Schwefel glüht und das Product der beide letzteren Operationen in heissem Wasser löst und filtrirt.

Der Darstellung des Goldschwefels geht demnach diejenige vo einem löslichen Sulfantimoniat voraus, dessen wässerige Lösung m einer Säure zersetzt wird, damit sich die Sulfantimonsäure daraus al scheide, welche auf einem Filter zu sammeln und auszuwaschen is Manche der Präparate, die auf diese Weise gewonnen werden, könne mechanisch beigemengten präcipitirten Schwefel enthalten, wenn de beim Kochen oder Glühen hinzugefügte Schwefel theilweise dazu dient eine höhere Schweflungsstufe des Alkalimetalles herzustellen, die b Zersetzung durch Säure Schwefel fallen lässt.

In älteren Zeiten ward dieses Präparat aus Antimonlebern darg stellt, welche zuerst einige Zeit der Luft ausgesetzt waren; auf vorsicl tigen Zusatz von Säuren fällt dann zuerst kermesbraunes Antimo sulfid, und erst bei weiterem Säurezusatz fällt das orangefarbene *Su phur auratum tertiae praecipitationis.* Später stellte man gelöst unreines Sulfantimoniat dar, indem man Kalkhydrat (oder kohlensaur Kali oder Natron nach Zusatz von Kalk), mit Schwefelantimon un

Digitized by Google

Schwefel kochte, die erhaltene Lösung wird mit Salzsäure gefällt. Das so erhaltene Präparat ist meistens unrein, wenigstens fehlt alle Garantie der Reinheit.

Um ein reines Präparat zu erhalten, ist daher der sicherste Weg, zuerst sich reines krystallisirtes Natrium-Antimonpersulfid (Schlippe'sches Salz, s. unten Natrium-Sulfantimoniat) darzustellen, und dessen Lösung mit Säure zu zersetzen. Nach der preussischen Pharmakopoe wird 1 Pfund von lufttrockenem Schlippe'schen Salze in 5 Pfd. gewöhnlichem Wasser gelöst, filtrirt, und das Filtrat mit 25 Pfd. Wasser verdünnt. Dazu wird nun ganz allmälig eine erkaltete Mischung aus 4 1/2 Unzen reiner Schwefelsäure und 8 Pfd. Wasser gesetzt. Der entstandene Niederschlag soll auf ein Filter gebracht und zuerst mit gemeinem, dann mit destillirtem Wasser ausgewaschen werden. Nachdem dies geschehen, wird derselbe zwischen Fliesspapier ausgedrückt, bei etwa 25° C. getrocknet und zerrieben in gut verschlossenen Gläsern im Dunkeln aufbewahrt.

Nach Mohr erhält man den schönsten und reinsten Goldschwefel, wenn 10 Thle. frisch bereitetes Schlippe'sches Salz in 60 Thln. destillirten Wassers gelöst werden und diese Lösung in ein Gemisch von 3 bis 4 Thln. Schwefelsäure mit 100 Thln. Wasser unter fortwährendem Umrühren eingegossen wird. Den entstehenden Niederschlag lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, rührt ihn mit viel destillirtem Wasser auf und wiederholt dies so oft, bis er vollständig von allen löslichen Theilen befreit ist, und eine Probe des Wassers durch Chlorbarium nicht mehr stark getrübt wird. Hierauf lässt man möglichst gut absetzen und bringt den Niederschlag auf ein dichtes leinenes Tuch, in dem man ihn auspresst. Er wird alsdann auf Löschpapier und Ziegelsteine vertheilt, möglichst schnell an der Luft getrocknet und zu feinem Pulver zerrieben.

Die anzuwendende Schwefelsäure braucht nicht destillirt zu sein, sie muss aber, nachdem sie mit etwa ihrem 6- bis 10fachen Gewicht Wasser verdünnt worden, mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, um alles Blei und Arsen daraus zu entfernen.

Giesst man die Säure langsam in die Lösung des Salzes, statt umgekehrt, so erhält man in Folge der länger andauernden Einwirkung der unzersetzten Salzlösung auf den Niederschlag, indem sie dem schon gefällten Goldschwefel etwas Schwefel entzieht, diesen von brauner hässlicher Farbe. Daher empfiehlt Mohr, die Salzlösung in die Säure zu giessen statt umgekehrt. Aber auch die saure Flüssigkeit darf man mit dem Niederschlage nicht zu lange in Berührung lassen, da dieselbe ebenfalls darauf einwirkt. Er ist daher durch Auswaschen sorgfältig von Säure zu befreien, was nur durch Decantiren, nicht aber auf dem Filter gut gelingt.

Der Goldschwefel stellt eine dunkel orangefarbene oder gelbrothe, lose zusammenhängende oder pulverige Masse dar, die schwach Brechen erregende Eigenschaften, sehr schwachen Schwefelgeruch und süsslichen Schwefelgeschmack hat. Das Antimonpersulfid zersetzt sich, wenn es bei abgehaltener Luft bis zum Siedepunkt des Schwefels erhitzt wird, in graues Schwefelantimon und Schwefel (Mitscherlich). An der Luft erhitzt, brennt es mit Flamme. Feucht an der Luft liegend, zersetzt es sich nach langer Zeit zu einem kleinen Theil in Antimonoxyd. Erhitzte Chlorwasserstoffsäure entwickelt daraus Schwefelwasserstoff, scheidet Schwefel ab und bildet wässeriges Antimonchlorid, kalte Säure ertheilt

Digitized by Google

ihm eine mehr grauliche Farbe, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Antimonsulfid und Freiwerden zweier Aequivalente Schwefel. Der Goldschwefel löst sich, bei Abschluss der Luft damit zerrieben, in wässerigem Ammoniak vollständig, und zwar leichter in erwärmtem als in kaltem, aus der Lösung wird derselbe durch Zusatz einer Säure wieder ausgeschieden; bleibt beim Lösen in Ammoniak ein brauner Rückstand, so lässt dieser auf beigemengtes Sulfid schliessen; ein gelblicher oder weisser Rückstand rührt von beigemengtem Schwefel oder von Antimonsäure her. Ward der Goldschwefel aus einer Lösung gefällt, welche Alkalimetallpolysulfuret enthält, so fällt Schwefel mit nieder, und der Niederschlag ist dann heller gelbroth als das reine Persulfid. Arsen enthält er nicht, wenn er aus krystallisirtem Natriumsulfantimoniat gefällt ward. In Kali- oder Natronlauge sowie in Schwefelammonium ist er leicht löslich. Die kohlensauren Alkalien und Barytwasser wirken ähnlich ein. Lösungen von Kupfervitriol oder salpetersaurem Silberoxyd bilden damit Antimonpersulfid-Kupfer oder Antimonpersulfid-Silber und Antimonsäure.

Einige Chemiker haben früher das Antimonpersulfid nicht als eine eigenthümliche Verbindung gelten lassen wollen, weil Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff demselben etwas Schwefel entziehen, und weil beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des Schwefels ein Theil desselben entweicht. Da aber diese Entziehung von Schwefel nur sehr langsam und unvollständig erfolgt, und selbst nach Stunden langem Kochen mit Schwefelkohlenstoff kaum 1 bis 2 Proc. aufgenommen werden, so ist dies nur als eine theilweise Zersetzung des Antimonpersulfids anzusehen, namentlich wenn man ins Auge fasst, welche ausgezeichnete, zum Theil sehr schön krystallisirende Verbindungen mit anderen Schwefelmetallen dieser Körper liefert, und dass sich beim Zusammenschmelzen von Einfach-Schwefelkalium mit Antimonsulfid unter Ausscheidung von Antimonmetall Antimonpersulfid-Kalium bildet (H. Rose).

Antimonpersulfidsalze, Sulfantimoniate. Das Antimonpersulfid geht mit einer grossen Reihe alkalischer und schwermetallischer Sulfurete Verbindungen ein, die wir als Sulfosalze ansehen können. Dass dieses Sulfid eine grosse Verwandtschaft zu den Sulfureten hat, geht aus dem Verhalten des Antimonsulfid (SbS_3) beim Schmelzen mit Kaliumsulfuret hervor, wobei sich das Sulfid zerlegt in Persulfid und Antimonmetall (S. 127 u. 129). Die Verbindungen des Antimonpersulfids mit den Sulfureten der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser sehr löslich, und krystallisiren zum grössten Theile, viele Krystallwasser enthaltend; in Alkohol scheint keine derselben löslich zu sein; mit den Schwefelverbindungen der schweren Metalle bildet es unlösliche Verbindungen. Die löslichen Antimonpersulfidsalze werden schon durch Kohlensäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung zerlegt, die unlöslichen häufig nur durch Salpetersäure und Königswasser.

Die concentrirten Lösungen des Antimonpersulfid-Kaliums und -Natriums vermögen auch im Sieden keine grössere Menge des Persulfids zu lösen, wodurch sie sich wesentlich von den Antimonsulfidverbindungen unterscheiden. Durch Zusatz von Schwefelkalium oder -Natrium bilden sich keine basische Verbindungen.

Die Alkalimetall enthaltenden Salze werden beim Glühen in verschlossenen Gefässen nicht zersetzt, die Verbindungen mit den schw

ren Metallen geben Schwefel ab und es bleiben Antimonsulfid-Verbindungen von der Zusammensetzung $3\,RS + SbS_3$.

Die löslichen Verbindungen des Antimonpersulfids mit basischen Schwefelmetallen lassen sich auf sehr verschiedene Weise hervorbringen, entweder durch Digestion von Antimonpersulfid mit Lösungen von basischen Schwefelmetallen oder Sulfhydraten — in letzterem Falle wird natürlich Schwefelwasserstoff frei; oder indem man Lösungen von antimonsaurem Salz mit Schwefelwasserstoff behandelt (da die neutralen Sauerstoffsalze ($RO\,.\,SbO_5$) den Schwefelsalzen ($3\,RS\,.\,SbS_5$) nicht proportional sind, so wird dabei Antimonpersulfid ausgeschieden); oder durch Auflösen des Persulfids in den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden, es bildet sich hierbei dann zugleich antimonsaures Salz, welches zumeist in der Kälte als unlösliches weisses Pulver sich abscheidet. Deshalb entwickeln diese Lösungen auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff. Bei Anwendung von kohlensauren Alkalien erhält man bei längerem Kochen unter allmäliger Entwickelung von Kohlensäure dieselben Producte. Digerirt man Antimonsulfid mit kohlensaurem Kali, Schwefel und gebranntem Kalk, so entsteht ebenfalls eine Lösung von Antimonpersulfid-Kalium. Dieselbe Verbindung bildet sich auch durch Zusammenschmelzen dieser Materialien oder von Schwefelkalium mit Antimonpersulfid oder Antimonsulfid, im letzten Fall unter Abscheidung von Antimonmetall.

Die unlöslichen Verbindungen des Antimonpersulfids mit den Sulfureten der schweren Metalle, nach der Formel $3\,RS\,.\,SbS_5$ zusammengesetzt, bilden sich, wenn man in die Lösung von Antimonpersulfid-Natrium eine für ihre Zersetzung unzulängliche Menge von neutralen Metalloxydlösungen tropft. Setzt man dagegen zu überschüssiger Metalloxydlösung eine zur völligen Zersetzung nicht hinreichende Quantität von Antimonpersulfid-Natriumlösung und kocht den Niederschlag wenigstens $^1/_4$ Stunde lang mit der Flüssigkeit, so enthält jener Sauerstoff und diese zeigt einen Gehalt an freier Säure. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge lässt sich meistens durch die Formel $3\,RS\,.\,SbS_5 + 5\,RO$ oder $8\,RS + SbO_5$ ausdrücken. Letztere Formel scheint die richtige zu sein. Man muss nämlich in Folge des Verhaltens von Arsenpersulfid-Natrium zu neutralen Metalloxydsalzen annehmen, dass die angeführten Niederschläge nur Gemenge, nicht Verbindungen von Schwefelmetall mit Antimonsäure sind, und dass letztere sich nur ihrer Unlöslichkeit halber mit ersteren vermischt. Tropft man nämlich in neutrale schwefelsaure Kupferoxydlösung eine Auflösung von Arsenpersulfid-Natrium, so erhält man einen Niederschlag von reinem Kupfersulfid, und alle Arsensäure bleibt in der Flüssigkeit. Antimonpersulfid, mit salpetersaurer Silber- oder schwefelsaurer Kupferoxydlösung übergossen, wird sogleich braun und beim Erwärmen schwarz. Es entsteht Antimonpersulfid-Silber (oder -Kupfer) und Antimonsäure. Diese sowie alle folgenden Angaben über die Antimonpersulfidverbindungen sind einer Arbeit von Rammelsberg[1]) entnommen.

Ammonium-Antimonpersulfid, Ammoniumsulfantimoniat, $3\,NH_4S\,.\,SbS_5$, wird erhalten, wenn man überschüssiges Antimonpersulfid mit reinem, ammoniakfreiem Schwefelammonium digerirt. Das Salz lässt sich nicht im festen Zustande darstellen, denn die gelbe

[1]) Annal. d. Phys. Bd. LII, S. 193 ff.

Digitized by Google

Lösung wird sowohl beim Concentriren, selbst bei Luftabschluss, al durch Vermischen mit Alkohol theilweise zerlegt. Letzterer bewirkt di Fällung eines kermesfarbigen Niederschlages, aus dem Kalilauge Am moniak entwickelt. Es wäre aber leicht möglich, dass dieses nu beigemengt und nicht in chemischer Verbindung enthalten gewese wäre.

Barium-Antimonpersulfid, Bariumsulfantimoniat, $3BaS . SbS_5 + 6HO$, bildet sich, wenn in eine Schwefelbariumlösung s lange frisch gefälltes Antimonpersulfid eingetragen wird, als noch Lö sung stattfindet, und man die gelbliche Flüssigkeit mit Alkohol versetz wodurch sich das Salz in sternförmig gruppirten Nadeln abscheide die an der Luft nicht zerfliessen, sich aber mit einem braunen kermes farbigen Ueberzuge bedecken. Durch Glühen von schwefelsaurem Bary Kohle, Schwefel und Antimonsulfid erhält man die Verbindung nich Wasser löst aus der geglühten Verbindung nur sehr wenig auf. Koch man Barythydrat mit Antimonpersulfid, so bildet sich Antimonsäure, wi bei der Behandlung mit Kali, nur verhältnissmässig in noch grössere Menge (s. Kalium-Antimonpersulfid).

Blei-Antimonpersulfid, Bleisulfantimoniat, $3PbS . SbS_5$ bildet sich, wenn eine Lösung von Bleizucker in aufgelöstes Antimon persulfid-Natrium getröpfelt wird. Man darf die Lösungen nicht z concentrirt anwenden, muss langsam und unter starkem Umrühren zu giessen, den Niederschlag mit der Flüssigkeit einige Zeit in der Wärm digeriren und dabei stark und oft umrühren. Es wird nämlich jede Tropfen Bleilösung bei seinem Einfallen leicht von einer Hülle de Niederschlages umschlossen; bringt man den Niederschlag so auf da Filter, so läuft die Antimonpersulfid-Natrium haltende Flüssigkeit zuer ab; alsdann wirkt die eingeschlossene, unzersetzte Bleizuckerlösung au das Blei-Antimonpersulfid, die Essigsäure wird frei und diese entwicke aus dem noch nicht ganz abgelaufenen Antimonpersulfid-Natrium Schwefelwasserstoff. Man erhält daher bei Nichtbeachtung der angege benen Vorsichtsmaassregeln jenes Salz mit Schwefelblei und Antimon persulfid gemischt.

Einen, 8 Aeq. Blei, 8 Aeq. Schwefel, 1 Aeq. Antimon und 5 Aeq Sauerstoff enthaltenden Niederschlag giebt eine Antimonpersulfid-Na triumlösung, wenn sie in überschüssige Bleizuckerlösung getropft un längere Zeit damit gekocht wird. Die Flüssigkeit zeigt stark saure Reaction $(3NaS . SbS_5) + 8(PbO . C_4H_3O_3) + 8HO = 8PbS + SbO_5 + 3NaO + 8C_4H_4O_4$. Beim Erwärmen des Niederschlages mit Kalilauge bleibt rei nes Schwefelblei zurück; die Kalilauge lässt bei Uebersättigung mit Salz säure weisse Antimonsäure niederfallen. Erhitzt man den Niederschla in geschlossenen Gefässen möglichst rasch und stark, so entweicht vie schweflige Säure, es sublimirt aber kein Schwefel; der halb geschmol zene Rückstand ist mit krystallisirtem Antimonoxyd überzogen und ent hält Schwefelblei und Antimonsulfid.

Wird das Antimonpersulfid-Blei bei 130° C. getrocknet und dan in einem Destillationsapparat erhitzt, so bleibt ein bei schwacher Roth glühhitze geschmolzener, aus $3PbS . SbS_3$ bestehender Rückstand un 2 Aeq. Schwefel sublimiren. Durch Kochen mit Kalilauge wird das Anti monpersulfid-Blei zerlegt in Schwefelblei, welches zurückbleibt, un Antimonpersulfid, welches sich unter theilweiser Oxydation zu Anti monsäure in dem Kali löst. Antimonsäure so wie Antimonpersulfi

Digitized by Google

werden durch Uebersättigen der gelblichen Flüssigkeit mit Salzsäure daraus gefällt.

Calcium-Antimonpersulfid, Calciumsulfantimoniat (*Sulpho stibias-calcicus*) (Berzelius). — Antimonpersulfid-Schwefelcalcium; Schwefelantimoncalcium; $3\,CaS\,.\,SbS_5$, entsteht auf dieselbe Weise wie das Barytsalz. Man kann es aber weder durch Abdampfen, wobei es zersetzt wird, noch durch Vermischen mit Alkohol, wodurch eine ölige, das Salz enthaltende, wässerige Lösung sich abscheidet, in krystallisirtem Zustande erhalten.

Ein Gemenge von dieser Verbindung mit überschüssigem Kalk und Antimonsafran, die Kalkerdige Spiessglanzleber, Hoffmann's Spiessglanzkalk mit Schwefel; *Calx antimonii cum sulphure Hoffmanni; Sulphuretum stibii cum calce, Calcaria sulphurato stibiata*, wurde im 18ten Jahrhundert von Hoffmann entdeckt und als Geheimmittel verkauft. Zu seiner Darstellung werden 3 Thle. Schwefelantimon, 4 Thle. Schwefel, 16 Thle. gebrannter Kalk, oder 8 Thle. präparirte Austerschalen, 1 Thl. Antimon und 2 Thle. Schwefel aufs feinste gepulvert und innig gemengt, so lange einer schwachen Rothglühhitze ausgesetzt, bis eine Probe der Masse gelb oder gelbbräunlich erscheint. Man erhält ein weisslichgelbes, gelbliches oder bräunlichgelbes Pulver, welches an feuchter Luft nach Schwefelwasserstoffsäure riecht, scharf und schwefelartig schmeckt.

Es löst sich im Wasser schwer und nur theilweise auf; die Auflösung ist farblos und enthält Antimonpersulfid in Verbindung mit Schwefelcalcium; sie verhält sich gegen Säuren und andere Körper, wie die übrigen Antimonpersulfid-Verbindungen.

Eisen-Antimonpersulfid, Eisensulfantimoniat. Beim Eingiessen von schwefelsaurer Eisenoxydlösung in Antimonpersulfid-Natrium entsteht ein schwarzer Niederschlag, der aber so leicht zersetzt wird, dass er sich schon beim Filtriren grau und dann sehr bald rothgelb färbt. Setzt man zu schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak Antimonpersulfid-Natrium, so entsteht ein grünlich brauner Niederschlag, so lange noch Eisen im Ueberschuss vorhanden ist. Er enthält kein Eisen, sondern besteht nur aus Schwefel und Schwefelantimon, das Eisenoxyd ist, zu Oxydul reducirt, in der Lösung enthalten.

Kadmium-Antimonpersulfid, Kadmiumsulfantimoniat. Neutrales Kadmiumoxydsalz liefert, in Antimonpersulfid-Natriumlösung getropft, einen hell orangefarbenen Niederschlag. Bei überschüssigem Kadmiumsalz ist er etwas dunkler, bei längerem Stehen rothbraun.

Kalium-Antimonpersulfid, Kaliumsulfantimoniat, $3KS\,.\,SbS_5 + 9\,HO$. In der Hitze wird das Antimonpersulfid vollständig von Kalilauge gelöst. Wird diese Lösung verdünnt und mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, so scheidet sich allmälig ein kermesfarbener Niederschlag ab, der aber nur Antimonpersulfid mit etwas Antimonpersulfid-Kalium ist und weder Antimonsulfid noch Antimonsäure enthält. Kohlensaures Kali wirkt in der Kälte nicht auf Antimonpersulfid, erst beim Kochen bildet sich das Antimonpersulfid-Kalium unter Abscheidung von antimonsaurem Kali. Deshalb entwickelt auch die Lösung bei Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff. Die wasserfreie Kaliumverbindung wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Schwefelkalium, Schwefelantimon und Schwefel, oder Schwefelantimon, Kohle und doppelt-schwefelsaurem Kali, oder auch durch Erhitzen einer An-

Digitized by Google

timon-Kaliumschwefelleber, wobei sich etwas metallisches Antimon ausscheidet.

Durch Auflösen der so gewonnenen Producte und Krystallisiren wird das gewässerte Salz erhalten, das aber besser auf die nachfolgende Weise dargestellt wird: 11 Thle. feingeschlämmtes Schwefelantimon mit 6 Thln. kohlensaurem Kali, 1 Thl. Schwefelblumen, 3 Thln. gebranntem und gelöschtem Kalk werden einige Stunden lang mit 20 Thln. Wasser unter Ersetzen des Verdampften gekocht, oder etwa 24 Stunden lang unter häufigem Schütteln in einem bedeckten Gefäss stehen gelassen, filtrirt und das Filtrat abgedampft, aus welchem beim Erkalten sich Krystalle abscheiden.

Dieselben sind farblos oder gelblich, körnig und zuweilen strahlig, schmelzen beim Erhitzen unter Verlust von Wasser und Zurücklassung einer braunen Masse.

Kalium-Antimonpersulfid mit antimonsaurem Kali. Wird Antimonpersulfid mit mässig concentrirter Kalilauge in der Kälte übergossen, so verliert es seine Farbe, weisses, saures antimonsaures Kali ($KO . 2SbO_5 + 6HO$) bleibt ungelöst (was bei dem überschüssig vorhandenen Kali allerdings auffallend erscheinen muss), es bildet sich freies Schwefelkalium, und beim Abdampfen der Flüssigkeit erhält man ein farbloses Doppelsalz von ($3KS . SbS_5 + 9HO$) + ($KO . SbO_5 + HO$), welches in langen Nadeln krystallisirt, die an der Luft nicht zerfliessen, sich aber mit einem kermesfarbigen Ueberzuge bedecken. Mit kaltem Wasser übergossen, werden die Krystalle milchweiss, ein Theil löst sich und es bleibt ein weisser, aus saurem antimonsaurem Kali bestehender Rückstand. In heissem Wasser ist das Salz leicht löslich, Säuren fällen daraus einen hell orangefarbenen, aus Antimonpersulfid und Antimonsäure bestehenden Niederschlag.

Das entsprechende Natrondoppelsalz existirt nicht, weil bei der Einwirkung der Natronlauge auf Antimonpersulfid alle Antimonsäure gleich in saures antimonsaures Natron verwandelt wird.

Kobalt-Antimonpersulfid, Kobaltsulfantimoniat, ist ein schwarzer Niederschlag, auf ähnliche Weise wie die Bleiverbindung zu erhalten. An der Luft oxydirt er sich und wird durch kochende Salzsäure zerlegt.

Kupfer-Antimonpersulfid, Kupfersulfantimoniat, $3CuS . SbS_5$, unter denselben Verhältnissen wie das Bleisalz zu erhalten, bildet einen dunkelbraunen Niederschlag, der durch Kalilösung wie die Bleiverbindung zerlegt wird. Beim Erhitzen sublimirt Schwefel und es bleibt ein bei anfangendem Glühen schmelzender Rückstand, der aus Antimonsulfid-Kupfersubsulfuret zu bestehen scheint.

Bei Anwendung von überschüssigem schwefelsauren Kupferoxyd und längerem Kochen des Niederschlages in der Flüssigkeit erhält man auch hier ein Gemenge von Schwefelkupfer und Antimonsäure, welches beim raschen Erhitzen unter Luftabschluss schweflige Säure ausgiebt und Kupfersulfuret mit Antimonoxyd gemengt hinterlässt.

Wenn reine Antimonsäure mit reinem Schwefelkupfer, oder Antimonpersulfid-Kupfersulfuret mit Kupferoxyd, in der Weise gemischt wird, dass, wie in dem beschriebenen Salz, 8 Aeq. Kupfer, 8 Aeq. Schwefel, 1 Aeq. Antimon und 5 Aeq. Sauerstoff in der Mischung enthalten sind, so erhält man durch Glühen beider Gemenge absolut dieselben Producte wie aus obigem Niederschlage. Es lässt sich daher hieraus kein Schluss

Digitized by Google

auf seine Zusammensetzung ziehen. Aber Arsenpersulfid-Natrium, in überschüssiges schwefelsaures Kupferoxyd getropft und gekocht, liefert nur Kupfersulfuret, während alles Arsen als Arsensäure in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Die Analogie der Arsenverbindungen mit denen des Antimons lässt daher vermuthen, dass jene antimonhaltigen Niederschläge nur Gemenge aus Schwefelmetall und Antimonsäure sind.

Magnesium-Antimonpersulfid, Magnesiumsulfantimoniat. Wird in Wasser, worin Magnesiahydrat suspendirt ist, Schwefelwasserstoffgas geleitet und dann frisch gefälltes Antimonpersulfid im Ueberschuss zugesetzt, so löst sich letzteres. Aus der gelben Flüssigkeit lassen sich aber keine Krystalle, weder durch Abdampfen noch durch Vermischen mit Alkohol erhalten. Der an das Magnesium gebundene Schwefel steht aber auch hier zu dem des gelösten Antimonpersulfids in dem Verhältniss von 3 : 5.

Mangan-Antimonpersulfid, Mangansulfantimoniat. Die Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul, mit Antimonpersulfid-Natrium versetzt, liefert zuerst eine weissliche Trübung, bald bildet sich aber ein rothbrauner Niederschlag, der sich durch Erwärmen in der Flüssigkeit nicht ändert, aber sowohl beim Auswaschen wie noch mehr beim Trocknen durch Oxydation röthlich braun wird.

Natrium-Antimonpersulfid, Natriumsulfantimoniat, *Sulphuretum stibii et natrii cum aqua*, Schlippe'sches Salz, $3 NaS . SbS_5 + 18 HO$. Zur Darstellung dieses Salzes digerirt man bei gewöhnlicher Temperatur in einem verschliessbaren Gefässe unter häufigem Umrühren ein Gemenge von 11 Thln. geschlämmtem Schwefelantimon, 13 Thln. krystallisirtem kohlensauren Natron, 1 Thl. Schwefelblumen, 5 Thln. gebranntem, vorher gelöschtem Kalk und 20 Thle. Wasser. Nach 24 Stunden wird die Lauge abgeseiht, der Rückstand mit Wasser mehrmals ausgewaschen, und Lauge und Waschwasser in einer Porcellanschale oder einem blanken eisernen Kessel so weit abgedampft, bis eine kleine Probe nach dem Erkalten Krystalle giebt. Man lässt alsdann das Ganze ruhig erkalten, wäscht die gebildeten Krystalle mit reinem Wasser mehrmals ab, und trocknet sie an der Luft oder besser unter einer Glocke oder einem anderen passenden Gefässe, unter welches man gleichzeitig gebrannten Kalk oder concentrirte Schwefelsäure zur Aufnahme des Wasserdampfes gestellt hat.

Schneller als bei gewöhnlicher Temperatur erhält man die Verbindung, wenn die Mischung zwei Stunden lang gekocht wird.

Nach der preussischen Pharmakopoe sollen 3 Pfd. Soda in 15 Pfd. Wasser gelöst und der Lösung unter stetem Umrühren 1 Pfd. gebrannten Kalk, der vorher in 3 Pfd. Wasser gelöscht worden, zugesetzt werden; in die Lauge soll man eintragen 2 Pfd. geschlämmtes graues Schwefelantimon und 4 Unzen Schwefelblumen. Das Ganze wird anderthalb Stunden, oder so lange bis die graue Farbe vollständig verschwunden ist, unter immerwährendem Ersatz des verdunsteten Wassers gekocht und dann filtrirt. Der Rückstand soll nochmals mit ungefähr 6 Pfd. Wasser gekocht, dann filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Die Flüssigkeiten sind nun abzudampfen bis sich Krystalle daraus abscheiden, die mit Wasser, dem der zwanzigste Theil Aetznatronlösung zugesetzt ist, abgewaschen werden.

Man kann auch Natronschwefelleber, gleichgültig, auf welche Weise dargestellt, mit Schwefelantimon und Schwefelblumen kochend

Digitized by Google

sättigen und durch Abdampfung und Concentration die nämliche Verbindung erhalten. Ein Gemenge von 8 Thln. Glaubersalz (wasserfrei), 4 Thln. Schwefelantimon und 2 Thln. Kohle (Schlippe), oder 8 Glaubersalz, 6 Schwefelantimon und 3 bis $3^1/_2$ Kohle, nach dem Schmelzen in Wasser gelöst und mit 1 Thl. ($1^1/_2$ Thl.) Schwefel gekocht, oder von 12 Thln. trockenem kohlensaurem Natron, 7 Thln. Schwefel, 12 Thln. Schwefelantimon und $1^1/_2$ Kohle, geschmolzen und in heissem Wasser gelöst, liefert die Verbindung ebenfalls. Schmilzt man schwefelsaures Natron, Schwefelantimon und Kohle ohne weiteren Zusatz von Schwefel zusammen, so erhält man nach dem Auflösen und Abdampfen die nämliche Verbindung, obwohl in geringerer Menge, als wenn man noch Schwefel zusetzt. Die Ursache ihrer Bildung liegt in diesem Falle darin, dass nur die Schwefelsäure und ein Theil des Natrons durch die Kohle reducirt werden, in der Art also, dass die geschmolzene Masse freies Natron und Antimonpersulfid enthält.

Das Natriumsulfantimoniat stellt fast farblose, oder blassgelbe durchsichtige regelmässige Tetraëder mit abgestumpften Ecken oder mit den Zuspitzungsflächen des Rautendodekaëders versehen dar. Der Geschmack desselben ist bitterlich metallisch und zugleich alkalisch. Bei 15° C. erfordert es 2,9 Thle. Wasser zu seiner Auflösung; die Lösung wird durch Weingeist gefällt. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, nach Verflüchtigung desselben bildet es eine grauweisse Masse, die an der Luft zu einem voluminösen Pulver zerfällt. Bei beginnendem Glühen kommt es in Fluss, ohne, wenn der Luftzutritt abgehalten wird, zersetzt zu werden. Die geschmolzene Masse ist leberbraun und löslich in Wasser mit Hinterlassung einer geringen Menge von Schwefelantimon. Die Zersetzung der Lösung sowohl, wie des Salzes bei Luftzutritt ist durch die Gegenwart von Kohlensäure bedingt, doch findet vollständige Zersetzung selbst nach Monaten nicht statt. Der entstandene rothbraune Niederschlag scheint beim Auswaschen etwas verändert zu werden. Er enthält Antimonpersulfid-Natrium und Antimonsulfid, in der Flüssigkeit findet man neben Schwefelnatrium kohlensaures und unterschwefligsaures, aber kein schwefligsaures Natron.

Wird zu einer Brechweinsteinlösung Antimonpersulfid-Natrium gesetzt, so entsteht im ersten Augenblick eine rothe Färbung, bald aber scheidet sich ein orangefarbener Niederschlag ab. Er enthält Antimonpersulfid, Antimonsulfid und Antimonoxyd: $3\,(KO\,.\,SbO_3\,.\,C_8H_4O_{10}) + 3\,NaS\,.\,SbS_5 = 3\,(KO\,.\,NaO\,.\,C_8H_4O_{10}) + 2\,SbO_3 + SbS_3 + SbS_5$. Der Niederschlag schmilzt bei erhöhter Temperatur zu einer schwarzen metallglänzenden Masse, welche an den Kanten roth durchscheinend ist und von heisser Salzsäure vollkommen gelöst wird. Mit Kalilauge übergossen wird derselbe zersetzt und es bleibt ein gelber Rückstand, der aus Schwefelnatrium, Antimonoxyd und Antimonoxyd-Kali besteht.

Nickel-Antimonpersulfid, Nickelsulfantimoniat, ist ein schwarzer Niederschlag, der sich an der Luft oxydirt und durch heisse Salzsäure zersetzt wird.

Quecksilber-Antimonpersulfid, Quecksilbersulfantimoniat. — a) Antimonpersulfid-Quecksilbersulfuret, $3\,HgS\,.\,SbS_5$, bildet sich wie das entsprechende Bleisalz beim Eintröpfeln von Quecksilberchlorid in überschüssige Antimonpersulfidlösung als orangefarbiger Niederschlag, den man in der Flüssigkeit erhitzen muss. Wenn

Digitized by Google

man den ausgewaschenen Niederschlag mit Quecksilberchloridlösung übergiesst, oder Antimonpersulfidlösung in überschüssige Quecksilberchloridlösung tropft und die Niederschläge mit den Flüssigkeiten kocht, so erhält man einen weissen unlöslichen Körper, dessen Zusammensetzung die Formel $3\,HgS\,.\,SbS_5 + 3\,HgCl + 3\,HgO$ ausdrückt. Es ist eine Verbindung und nicht ein Gemenge, da er von den einfachen Säuren nur wenig angegriffen wird; Königswasser löst ihn dagegen leicht auf. Kali zersetzt die Verbindung augenblicklich, lässt schwarzes Schwefelquecksilber zurück und löst Antimonsäure auf; die kalihaltige Flüssigkeit, mit Salpetersäure gesättigt, lässt darauf die Antimonsäure niederfallen, und salpetersaures Silber zeigt die Gegenwart von Salzsäure an. —

b) Antimonpersulfid-Quecksilbersubsulfuret. Man erhält schwarze Niederschläge, sowohl wenn man überschüssiges salpetersaures Quecksilberoxydul mit Antimonpersulfid-Natriumlösung versetzt, als wenn letztere vorwaltet.

Silber-Antimonpersulfid, Silbersulfantimoniat, $3\,AgS\,.\,SbS_5$, ganz auf dieselbe Weise wie die entsprechenden Blei- und Kupferverbindungen erhalten, bildet einen schwarzen, so vollkommen unlöslichen Niederschlag, dass, wenn man gerade nur soviel salpetersaure Silberlösung zutröpfelt, bis alles Antimon dadurch gefällt wird, nur salpetersaures Natron und freie Salpetersäure in der Flüssigkeit enthalten ist. Durch Erhitzen bei Luftabschluss sublimirt Schwefel und es bleibt ein geschmolzener, aus $3\,AgS\,.\,SbS_3$ bestehender Rückstand von grauer Farbe, der wie das Rothgültigerz beim Zerreiben ein rothes Pulver giebt.

Um den antimonsäurehaltigen Niederschlag von Schwefelsilber zu erhalten, muss derselbe mehrere Stunden mit der, überschüssiges Silber enthaltenden Flüssigkeit gekocht werden. Die Antimonsäure lässt sich durch Kali leicht daraus ausziehen.

Strontian-Antimonpersulfid, Strontiumsulfantimoniat, wird wie das Calciumsalz erhalten, ist ebenfalls nicht krystallisirbar.

Uran-Antimonpersulfid, Uransulfantimoniat, ist ein gelbbrauner, mittelst Ammonium-Uranchlorid und Antimonpersulfid-Natrium zu erhaltender Niederschlag.

Wismuth-Antimonpersulfid, Wismuthsulfantimoniat, ist wohl schwer frei von Antimonpersulfid und Schwefelwismuth zu erhalten, weil die Wismuthlösungen viel überschüssige Säure enthalten.

Zink-Antimonpersulfid, Zinksulfantimoniat, entsteht durch Eintröpfeln von schwefelsaurer Zinkoxydlösung in überschüssiges gelöstes Antimonpersulfid-Natrium als orangefarbener Niederschlag; derselbe löst sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit auf, beim Auswaschen geht er zum Theil durch das Filter. Chlorwasserstoff zersetzt diese Verbindung und löst sie vollständig auf.

Der mit überschüssigem Zinksalz bereitete Niederschlag besitzt dieselbe Farbe, ist aber nicht leicht frei von dem vorhergehenden zu erhalten, selbst wenn er sehr lange mit der Flüssigkeit gekocht wird. Rauchende Salpetersäure zerlegt ihn unter Feuererscheinung.

(J. L. — V.) By.

Antimonsulfidhydrat. Wenn man eine saure Antimonoxydlösung oder besser eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von weinsaurem Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein) mit Schwefelwasser-

Digitized by Google

stoffgas fällt, so scheidet sich wasserhaltendes amorphes Sulfid als orangefarbener oder feuerrother Niederschlag ab. Wird mit wässeriger Weinsäure versetzte Antimonchloridlösung mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, so bildet sich zuerst ein hellerer, basisches Antimonchlorid haltender Niederschlag, der aber bei fortgesetzter Behandlung mit Schwefelwasserstoff auch in reines Sulfidhydrat übergeht. — Es ist wahrscheinlich, dass das aus wässeriger Lösung von Kalium-Sulfantimoniit durch Schwefelsäure gefällte amorphe Sulfid auch Wasser enthält.

Getrocknet ist das Antimonsulfidhydrat von einer schönen, dunkeln Orangefarbe; verliert in der Wärme Wasser, sein ganzer Wassergehalt kann ihm aber erst bei 200° C., entzogen werden, wobei es zu schwarzem Schwefelantimon wird; bei höherer Temperatur schmilzt es, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; es oxydirt sich leicht an der Luft; löst sich leicht und vollkommen in Chlorwasserstoffsäure (mit dieser Säure kalt in Digestion gesetzt, ändert es seine Farbe); in ätzenden Alkalien schon in der Kälte, in kohlensauren fixen Alkalien in der Wärme. Mit einer Quantität Salzsäure übergossen, welche nicht hinreicht, um es aufzulösen, bleibt ein Rückstand, welcher eine Verbindung ist von Oxyd und Sulfid; mit einigen Tropfen kaustischem Alkali in Berührung, wird es kermesbraun und verwandelt sich in zwei Verbindungen; die eine enthält Antimonoxyd und Schwefelantimon, die andere Schwefelantimon und Schwefelkalium. *(J. L.) Fe.*

Antimonsulfojodid s. S. 124.

Antimonsulfoperchlorid s. Antimonperchlorid.

Antimonwasserstoff. Bis jetzt ist mit Sicherheit nur ein gasförmiger Antimonwasserstoff bekannt; doch soll auch eine starre Verbindung beider Elemente existiren (s. unten).

Auf das Antimonwasserstoffgas wurde zuerst von Despretz aufmerksam gemacht. 1837 stellte es Levis Thompson dar und lehrte gleichzeitig mit Pfaff, F. Simon und Laugier seine Eigenschaften näher kennen, nachdem durch die Anwendung der Marsh'schen Probe auf Arsen das Gas eine grössere Bedeutung gewonnen hatte. Seine Formel = H_3Sb. Gleiche Theile von Zink und Antimon zusammengeschmolzen liefern, in Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure geworfen, zwar fast reinen, äusserst wenig freien Wasserstoff enthaltenden Antimonwasserstoff, aber die Entwickelung findet sehr langsam statt und hört bald auf. Nach Lassaigne ist es besser 3 Thle. Zink mit 2 Thln. Antimon zu legiren. Man erhält daraus ein Gas, welches nicht mehr als 2 Proc. freien Wasserstoff enthält. Capitaine schreibt vor, 2 Thle. Zink mit 1 Thl. Antimon zusammen zu schmelzen. Ganz frei von Wasserstoff ist das Gas bis jetzt noch nicht dargestellt. Eine Legirung von Antimon und Kalium soll nur reines Wasserstoffgas liefern, wenn es in Wasser geworfen wird. Wenn Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und eine Sauerstoffverbindung des Antimons zugesetzt wird, so entsteht unter gleichzeitiger Abscheidung von metallischem Antimon ebenfalls Antimonwasserstoff, welches sich mit dem entweichenden Wasserstoffgase mengt, und selbst wenn der Antimongehalt nur $^1/_{100}$ Gran beträgt, noch durch den Gehalt an Antimon erkannt werden kann. Das Gas ist, nach Capitaine, geruchlos. Der von Anderen demselben zugeschriebene Geruch scheint durch Ver-

Digitized by Google

unreinigung bedingt zu sein. Erhitzt man das Gas, lässt man es z. B. durch eine an einer Stelle glühend gemachte Glasröhre streichen, so zerfällt es noch leichter als der Arsenwasserstoff in seine Bestandtheile, und das Antimon setzt sich als Metallspiegel theils unmittelbar hinter, theils schon vor der erhitzten Stelle ab. Dabei nimmt das Gas nicht an Volumen ab. Mit Sauerstoff oder Luft gemengt, verpufft es beim Entzünden oder durch den elektrischen Funken lebhaft unter Bildung eines weissen, aus Antimonoxyd bestehenden Rauches. Das aus einer Röhre ausströmende Gas verbrennt beim Anzünden mit blaugrünlicher Flamme und weissem Rauch; lässt man die Flamme an einen glatten kalten Körper anschlagen, so setzt sich darauf ein Spiegel von metallischem Antimon ab. Ueber Wasser aufbewahrt, zerfällt es allmälig, das Wasser wird von suspendirtem Antimon braun und an den Gefässwänden setzen sich metallische Flitterchen ab. Chlor wirkt langsam auf das Gas ein, aber wenn man es durch Chlorwasser leitet, so wird es vollständig zerlegt und alles Antimon zurückgehalten. Mit Chlor gemengt, verpufft es durch den elektrischen Funken. Jod- und Bromlösungen wirken ganz ähnlich. Schwefelsaure Kupferlösung wird nur sehr wenig bei langem Durchleiten des Gases zerlegt, es bilden sich wenige schwarze Flocken von Antimonkupfer. Salpetersaure Silberlösung wird leicht durch das Gas zerlegt, sie hält alles Antimon zurück, indem sich schwarzes, unlösliches Antimonsilber bildet; war Arsenwasserstoff beigemengt, so findet sich das Arsen in der Flüssigkeit als arsenige Säure gelöst (Simon). Nach Lassaigne sind in dem so dargestellten Antimonsilber 3 Aeq. Silber auf 1 Aeq. Antimon enthalten. Rose fand aber, dass das Antimonwasserstoffgas aus Quecksilberchlorid einen anders zusammengesetzten Niederschlag fällt als der Arsenwasserstoff (H_3As), und glaubt deshalb, dass die Zusammensetzung beider Gase nicht analog sei. Auch Platin- und Goldchloridlösungen werden durch das Gas reducirt, indem sich Antimon mit den Metallen verbindet. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es unter Abscheidung von Antimonmetall. Von concentrirter wässeriger Kalilauge oder Salpetersäure wird das Gas nicht verändert, von alkoholischer Kalilauge wird es absorbirt (Meissner). Die Lösung wird bald braun und setzt metallisches Antimon in Pulverform ab.

Starrer Antimonwasserstoff. Ruhland hat schon vor langer Zeit angegeben, dass, wenn man eine Antimonplatte als negativen Leiter der galvanischen Kette in schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser tauchen lässt, sich braune Flocken, welche Antimon und Wasserstoff enthalten, absetzen. Nach Marchand[1]) erhält man diesen Körper in grösserer Menge, wenn man statt des sauren Wassers eine sehr concentrirte Salmiaklösung anwendet. Legt man in ein flaches Porcellangefäss mit steilen Wänden ein Antimonstäbchen und giesst nur so viel Salmiaklösung hinzu, dass jenes nicht ganz davon bedeckt wird, verbindet alsdann das Stäbchen mit dem negativen Pole einer stark wirkenden Batterie, schiebt es so dicht als möglich an den Rand, dass es gewissermaassen einen Theil der Flüssigkeit absperrt, und legt parallel mit dem Antimon einen starken Platindraht in diesen Theil der Flüssigkeit, so scheiden sich von dem Antimon dicke schwarze Flocken ab, und wenn die Batterie kräftig genug wirkt, beginnen alsbald fort-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 383.

Digitized by Google

währende Detonationen, von glänzender weisser Flamme und weissem Rauche begleitet.

Marchand glaubt diese Erscheinung der Bildung eines selbstentzündlichen festen Antimonwasserstoffs zuschreiben zu müssen.

G. Gore[1]) machte ebenfalls die Beobachtung, dass Explosionen durch geringen Schlag auf elektrolytisch aus Antimonchlorid abgesetztes Antimon entstehen, und R. Böttger[2]) fand das Zerbersten des auf diese Weise dargestellten Metalls beim Ritzen und unter Wasser bestätigt; auch er ist Marchand's Meinung, dass die Erscheinung der Bildung eines festen Antimonwasserstoffs zuzuschreiben sei. G. Gore wandte eine saure Lösung von Antimonchlorid an und zerlegte sie durch einen schwachen elektrischen Strom, wobei als positives Polende metallisches Antimon, als negatives ein Kupferblech diente, an welchem letzteren sich das Antimon allmälig in Form einer silberähnlichen Platte absetzt. Wenn die Vermuthung ausgesprochen wurde, die explosiven Eigenschaften des von Marchand auf angegebenem Wege gewonnenen Antimons könnten von der Bildung von Chlorstickstoff abgeleitet werden, so ist diese Annahme bei dem Präparat von G. Gore ausgeschlossen. *(V.) By.*

Antimonyl nennt Peligot[3]) ein von ihm in den Antimonoxyden angenommenes hypothetisches Radical aus 1 At. Antimon und 2 At. Sauerstoff (SbO_2) bestehend. Veranlasst zu dieser Annahme ist er durch seine Wahrnehmung, dass das 3 At. Sauerstoff enthaltende Antimonoxyd doch nur 1 Aeq. Säure aufnehme, um Salze zu bilden, die den neutralen Salzen ganz analog beschaffen sind, wie die Metalloxyde RO mit 1 Aeq. Sauerstoff; das Antimonoxyd ist nach ihm daher nicht SbO_3, sondern Antimonyloxyd $(SbO_2)O$; die Antimonsäure wäre dann $(SbO_2)O_3$. *By.*

Antimonzinnober (*Cinnabaris Antimonii*). Diesen Namen hatte früher das krystallinische Schwefelquecksilber, welches sich neben Antimonchlorid bildet bei Darstellung dieses Präparats aus Quecksilberchlorid und Antimonsulfid (vergl. auch den folgenden Artikel).

Antimonzinnober. Formel, nach Strohl, $SbS_3 . SbO_3$; nach Mathieu-Plessy, SbS_3. Diesen Namen hat Strohl[4]) einer zuvor schon von Unger beobachteten und von Pettenkofer[5]) untersuchten Verbindung gegeben, welche man durch Einwirkung von unterschwefligsaurem Natron im geringen Ueberschuss (60 Thle.) auf Antimonchlorid (50 Thle.) und Wasser (500 Thle.) als schönen carmoisinrothen Niederschlag erhält. Die Reaction tritt schon in der Kälte jedoch langsam ein, beim Erhitzen bis zum Sieden geht sie rasch von Statten. Der mit kaltem Wasser sorgfältig gewaschene und bei gelinder Wärme getrocknete Niederschlag stellt ein höchst zartes, carmoisinrothes Pulver von sammetartigem Aussehen dar, welches weder durch Luft, noch durch Licht verändert wird, sich in Salzsäure unter Entbindung von Schwefelwasserstoff auflöst und überhaupt wie Kermes ve

[1]) Philosoph. Mag. [4.] T. IX, p. 73. Pogg. Annal. Bd. XCV, S. 173.
[2]) Pogg. Annal. Bd. XCVII, S. 334. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XX, S. 283. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 280. — [4]) Journ. pharm. et de chim. [3.] T. XVI, p. 11. — [5]) Dingl. Polyt. Journ. Bd CXIII. S. 21

Digitized by Google

hält. Seine Farbe wird beim Erwärmen immer dunkler, und zuletzt bleibt eine schwarze Masse, welche Antimonsafran (?) ist.

C. Mathieu-Plessy[1]) bereitet sich eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron von 25° B. (1,19 specif. Gew.) und eine von Antimonchlorid von der gleichen Stärke. Von letzterer giesst er 4 Liter in eine Schüssel, setzt 6 Liter Wasser, und darauf 10 Liter der Lösung des unterschwefligsauren Natrons zu. Durch den Wasserzusatz bildet sich anfangs ein Niederschlag, der aber schon durch das kalte unterschwefligsaure Natron wieder gelöst wird. Die Schüssel wird nun in ein Wasserbad gestellt, dieses zum Kochen erhitzt, und die Masse dadurch allmälig bis auf 55° C. erwärmt. Schon bei 30° C. beginnt ein zuerst orangefarbener Niederschlag sich zu bilden, dessen Menge bei 55° C. schnell zunimmt. Durch Erkaltenlassen setzt er sich rasch ab, man decantirt, wäscht mit Wasser, dem $^1/_{15}$ Chlorwasserstoffsäure zugesetzt worden, aus, sammelt den Niederschlag und trocknet ihn; er hat feucht eine glänzend rothe Farbe, beim Trocknen verliert er etwas von seinem Glanze.

Seine Bildung soll nach folgender Gleichung vor sich gehen: $2 Sb Cl_3 + 3 (NaO . S_2O_2) + 6 HO = SbS_3 . SbO_3 + 3 (NaO . SO_3) + 6 HCl$. Nach Pettenkofer enthält der Antimonzinnober noch eine bedeutende Quantität von Chlorantimon ($SbCl_3$), welches leicht davon abdestillirt werden kann, worauf ein Gemenge von Schwefelantimon und Antimonoxyd in der Retorte zurückbleibt. Auch soll sich bei seiner Bildung, selbst wenn ein Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron vermieden ist, schweflige Säure in reichlicher Menge entwickeln, von deren Entstehung obige Gleichung keinen Nachweis giebt. Mathieu-Plessy fand darin 1,1 Proc. Wasser, welches er als unwesentlich ansieht. Pettenkofer hat diese Farbe für Oelmalerei, ferner als Leim- und Wasserfarbe sehr brauchbar gefunden; dagegen eignet sie sich nicht für Fresco- und Wasserglasmalerei, weil sie durch Alkali zersetzt wird. *(H. K.) By.*

Antiphlogistische Theorie, Antiphlogistisches System. Lavoisier wies zuerst mit Sicherheit nach, was auch schon früher wohl behauptet worden war, ohne bewiesen zu sein, dass die Metalle einfache Körper seien, und dass bei ihrer Verbrennung, dem Verkalken, eine Verbindung derselben mit Sauerstoff stattfinde; er zeigte namentlich, dass nach dieser Ansicht sich alle Erscheinungen erklären lassen, und dass dagegen die Stahl'sche Phlogistontheorie (s. Phlogiston 1ste Aufl. Bd. VI, S. 227) durchaus unrichtig sei, und nicht übereinstimme mit den festbegründeten Thatsachen. Darnach erhielt Lavoisier's der Phlogistontheorie widersprechende Theorie den Namen der antiphlogistischen; sie ward zuerst von den Phlogistikern mit grossem Eifer bekämpft; bald zeigte sich aber der strengen Consequenz derselben gegenüber die phlogistische Ansicht so unhaltbar, dass die erstere nach 1785 eigentlich allgemein als wesentliche Basis zur Erklärung der chemischen Erscheinungen angenommen ward. Die Ansichten von Lavoisier gelten im Wesentlichen auch heute noch als richtig, und bilden die Basis unserer theoretischen Chemie. *Fe.*

---

[1]) Bulletin de la soc. industr. de Mulhouse 1855, Nr. 150, p. 297 — 302; Pharm. Centralbl. 1855, S. 905.

Digitized by Google

Antirrhin s. **Anthokirrin.**

Antirrhinsäure[1]). Von Morin in der *Digitalis purpurea* und anderen zur Familie der Antirrhineen gehörenden Pflanzen entdeckte Säure von unbekannter Zusammensetzung. Sie wird erhalten, wenn man die Blätter der Pflanze so lange mit Wasser destillirt, als das Uebergehende noch Geruch besitzt, das saure Destillat mit Baryt oder einer anderen Base in geringerem Ueberschuss versetzt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, den nach Benzoë riechenden Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure oder noch besser mit Oxalsäure übergiesst und wieder destillirt, wobei man zum Rückstande so lange Wasser setzt, als das Destillat durch den Geruch noch Säure erkennen lässt. Es wird zuletzt über Chlorcalcium im Wasserbade rectificirt. Man erhält dann eine gesättigte wässerige Lösung, auf der die Säure in öligen Tropfen schwimmt. Sie ist farblos, röthet stark Lackmus, löst sich in Alkohol. Mit Wasser in Berührung, bilden sich weisse Häutchen, die zuletzt auch gelöst werden. Der Geschmack ist unangenehm der Geruch an die Pflanze erinnernd, und Kopfschmerzen, selbst Betäubung bewirkend [2]). *Lp.*

Antirrhinum cymbalaria L., A. linaria L. und **A. majus L.** Walz [3]) giebt an, diese Pflanzen untersucht zu haben, sowohl die Destillationsproducte des Krautes mit Wasser, wie das Kraut für sich und seine Asche. Die verschiedenen daraus dargestellten unreinen, aber nicht näher untersuchten Stoffe haben von ihm einstweilen zum Theil besondere Namen erhalten, Cymbalarin, Linariin Antirrin, Antirresin, Antirrosmin, Antirracrin, **Antyrrhinsäure** (s. d.) u. a. m. *Fe.*

Antiseptica, Fäulnisswidrige Mittel (s. d. Art erste Aufl. Bd. III, S. 22).

Antitartersäure, syn. für die linksdrehende Weinsäure, Pasteur's *Acide levoracemique*, weil sie verbunden mit der Tartersäure (Weinsäure) die optisch-indifferente Traubensäure bildet (s. Traubensäure). *Fe.*

Antiweinsäure, linksdrehende Weinsäure oder Traubensäure, Pasteur's *Acide levoracemique* s. unter Traubensäure.

Antrimolith nennt Th. Thomson [4]) ein zu Bengane an der Nordküste der irländischen Grafschaft Antrim in tropfsteinartigen weissen Massen vorkommendes zeolithartiges Gestein, ein Thonerdesilicat, welches wahrscheinlich zum Mesotyp gehört (s. erste Aufl. Bd. V, S. 209).

Antyrrhinsäure nennt Walz eine durch Destillation von *Antirrhinum linaria L.* (*Linaria vulg. Dec.*) mit Wasser erhaltene flüchtige Säure, deren Atomgewicht er nach dem Barytsalz zu 212 be

---

[1]) Journ. de pharm. Avril 1845. p. 299.

[2]) Nach Walz (Jahrbuch f. prakt. Pharm. 1853. Bd. VII, S. 65.) nicht weiter bewiesener Angabe findet sich in dem Destillationsproduct der Digitalis grandiflora lute Poll. neben Ameisensäure und Essigsäure eine eigenthümliche nicht näher untersucht Fettsäure. — [3]) Jahrb. f. prakt. Chem. 1853. Bd. XXVII, S. 16, 74 u. 129.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. VIII, S. 498.

Digitized by Google

rechnet; das Barytsalz soll an der Luft zerfliessen; alle weitere Angaben fehlen.

Anylamid syn. mit **Nitrosalicylamid**, s. d. unter **Salicylamid**.

Anziehung, chemische, s. **Verwandtschaft**.

Apatelit. Ein im Thone von Auteuil bei Paris vorkommendes halb-schwefelsaures Eisenoxyd $= 2(2Fe_2O_3 . 3SO_3) + 3HO$, dem Goldeisenerz ähnlich. In eierförmigen und erdigen, gelben Massen.

Th. Sch.

Apatit (d. h. **Trügling**, von ἀπαταῶ, ich betrüge, täusche, weil sich die Mineralogen lange in der Bestimmung dieses Minerals getäuscht) **Spargelstein**; **Moroxit**, **Euklasit**. — *Chaux phosphatée.* — *Phosphate of Lime.* Ein Mineral, welches nicht selten in schönen Krystallen erscheint, die sich auf eine regelmässige sechsseitige Säule beziehen lassen; daher ins rhomboëdrische oder drei- und eingliedrige System gehörend. Es findet sich aber auch massig, mit blätterigem, faserigem, körnigem, selbst dichtem Gefüge. Es ist farblos, oder nur zufällig grau, blau, grün, gelb, hellbraun, rosenroth u. s. w. gefärbt; seine Härte fällt zwischen die des Flussspaths und des Feldspaths; sein specif. Gewicht ist $= 3,17$ bis $3,25$. Im Bruch ist es muschlig. Strich und Pulver sind weiss. Vor dem Löthrohre schmilzt es sehr schwierig zu farblosem, durchscheinendem Glase.

Krystallisirter Apatit findet sich vorzugsweise im Urgebirge, so auf dem Schneegebirge, im Salzburgischen, zu Ehrenfriedersdorf in Sachsen, Schlackenwalde in Böhmen, Snarum und Arendal in Norwegen, in England, Spanien u. s. w.

Eine massige Varietät mit traubiger und nierenförmiger Aussenfläche und strahlig faserigem Gefüge, welche, weil sie beim Reiben phosphorescirend wird, den Namen **Phosphorit** führt, findet sich theils auf Zinnsteingängen, wie zu Schlackenwalde, theils auch im secundären Gebirge, wie zu Amberg in Baiern, häufig im Flötzkalk.

Die chemische Zusammensetzung der Apatite wird, nach G. **Rose**[1]), im Allgemeinen durch die Formel: $3(3CaO . PO_5) + \frac{CaF}{CaCl}$ ausgedrückt. Fluor und Chlor können, als isomorphe Körper, einander ersetzen, und daher in ganz unbestimmten Verhältnissen vorkommen. Fehlte das Chlor gänzlich, so würde man einen **Fluor-Apatit** haben, bestehend aus 7,69 Fluorcalcium und 92,31 basisch phosphorsaurem Kalk; fehlte dagegen das Fluor gänzlich, so hätte man einen **Chlor-Apatit**, bestehend aus 10,62 Chlorcalcium und 89,38 basisch phosphorsaurem Kalk.

Zu der ersten Classe gehören die Apatite vom Gotthardt, von Ehrenfriedersdorf in Sachsen, von Faldigl in Tyrol und vom Greiner daselbst, die nur eine unbedeutende Spur von Chlor enthalten. Fluorfreie Apatite hat man bis jetzt noch nicht aufgefunden. Die meisten enthalten Fluor und Chlor zugleich. So die von Arendal und vom Cabo di Gata in Spanien (0,80 und 0,88 Proc. Chlorcalcium). Den grössten Gehalt an Chlorcalcium besitzt der Apatit von Snarum in Norwegen

[1]) Pogg. Annal., Bd. IX, S. 185.

(4,28 Chlorcalcium, 4,59 Fluorcalcium und 91,13 basisch phospho saurer Kalk).

Die Zusammensetzung des Apatits ist nur ein specieller Fall vo einer allgemeineren Formel: $3\left(3RO\,.\,{PO_5 \atop AsO_5}\right) + {RCl \atop RF}$, worin R ei Metall bedeutet, das, nach den bisherigen Erfahrungen, sowohl Ca cium als Blei sein kann, und worin nicht bloss Fluor und Chlor, so dern auch Phosphorsäure und Arsensäure einander vertreten könne Diese Formel umfasst auch die Zusammensetzung der Grünbleierz die mit dem Apatit isomorph sind. *(P.) Fe.*

Apatoid, ein in einigen amerikanischen Meteoriten gefunden phosphorsäurefreies Mineral [1]).

Apelainsäure, syn. mit Azelaïnsäure.

Aphanes (natürliches arsensaures Kupferoxyd) s. Strahler

Aphanit s. Diorit.

Aphlogistische Lampe, Davy's Glühlampe, flamn lose Lampe. Die Einrichtung dieser Lampe gründet sich auf der v Davy bei Gelegenheit seiner Sicherheitslampe entdeckten Eigensch des Platins, die chemische Verbindung gasförmiger Stoffe bei einer vi niedrigeren Temperatur zu veranlassen, als zu ihrer raschen Verbre nung mit Flamme erforderlich ist, so dass im Fortgange dieses Ve bindungsprocesses zwar das Platin, wenn es massiv, als Blech od Draht, angewandt wird, zum Glühen kommt, das Gasgemisch aber nic in Flammen ausbricht. Man gewahrt diese Eigenschaft am leichteste wenn man einige Tropfen Aether in ein kaltes, oder einige Tropf Alkohol in ein erwärmtes Fläschchen giesst, und darauf in den mit mosphärischer Luft gemengten Aether- oder Alkoholdampf einen z vor an einer Flamme erwärmten Platindraht einführt. Augenblickli wird derselbe glühend, und bleibt es, so lange vom Gasgemisch hi reichend vorhanden ist [2]).

Zur Anfertigung einer aphlogistischen Lampe bildet man zunäch aus etwa 0,01 Zoll dickem Platindraht, durch Aufwickelung um e rundes Stäbchen, einen hohlen Drahtcylinder von etwa 12 Windunge und schiebt nun denselben auf den gerade hineingehenden Docht ein einfachen Weingeistlampe, so dass etwa 8 Windungen über diesen hi ausragen. Oder man wendet eine Kugel von Platinschwamm an, we che mit einem Geflecht von Platindraht umgeben ist, an der ein Plati draht befestigt ist, welcher in ein Glasröhrchen eingeschmolzen ward; m steckt dann dieses Röhrchen so weit in den Docht hinein, dass die K gel wenige Linien über demselben hervorragt. Dann zündet man d Weingeistlampe an und lässt sie einige Zeit brennen, damit das Plat bis zum Glühen erhitzt und die Verdampfung des Alkohols eingeleit werde. Bläst man nun die Flamme vorsichtig aus, so fährt der Pl tin fort zu glühen, so lange noch Alkohol in der Lampe vorhanden i Man hat diese Lampe als Nachtlampe vorgeschlagen. Dazu ist s aber nicht geeignet; denn selbst wenn sie auch hinreichend Licht en wickeln würde, so verbreitet sie doch den Geruch der Aldehydsäu

---

[1]) l'Instit. 1847, p. 379. — [2]) Gilb. Annal. Bd. LVI, S. 242.

Digitized by Google

(s. diese) oder sogenannten Lampensäure, der, wenn nicht durch künstliche Vorrichtung entfernt, sehr lästig wird. Wendet man Aether statt des Alkohols an, so erblickt man im Dunkeln über dem glühenden Platindraht ein schwaches bläuliches Licht, wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors; und auch bei der langsamen Verbrennung des Aethers findet, wie bei der des Phosphors, gleichzeitig Bildung von Ozon statt (s. d. Art. 1ste Aufl. Bd. V, S. 846). *(P.) Fe.*

Aphrit, Schieferspath. — *Chaux carbonatée nacrée.* — *Schieferspar.* Ein schieferigschaliger, perlmutterglänzender kohlensaurer Kalk, der sich sparsam auf Lagern und Gängen im älteren Gebirge, so namentlich zu Kongsberg, Cornwall u. s. w. vorfindet. Der Schaumkalk (Schaumerde), ein kieselerde- und eisenoxydhaltiger kohlensaurer Kalk führt auch den Namen: zerreiblicher Aphrit. *P.*

Aphrizit (Gemeiner Schörl. — *Turmalin noir.* — *Common Schörl*). So hat Andrada den schwarzen, in niedrigen Säulen krystallisirten Turmalin von Krageroe in Norwegen genannt, den er für eine besondere Species hielt. *P.*

Aphrodit, ein in seinen äusseren Eigenschaften dem Meerschaum ähnliches wasserhaltiges Talksilicat von der chemischen Constitution $3(2\,RO.SiO_3) + 2(RO.SiO_3) + 6\,HO$. Das in Talksilicaten enthaltene Wasser ist stets basisches; je 3 Atome desselben ersetzen 1 Atom Magnesia. Unter solchen Umständen erhält die obige chemische Formel die einfachere Gestalt $2\,(\overset{1/5}{RO}).SiO_3$ d. h. der Aphrodit ist halb-kieselsaure Magnesia, worin ein Fünftel des Talkerdegehaltes durch basisches Wasser ersetzt ist. (Man sehe Magnesiasilicate, wasserhaltige). Findet sich zu Longbanshytta in Schweden. *Th. S.*

Aphronitrum (ἄφρος, Schaum, und νίτρον, Natron) nannten die Alten das auf Mauern auswitternde und dieselben oft reif- oder schimmelartig überziehende Salz, also unseren sogenannten Mauersalpeter, welches Salz aber zuweilen schwefelsaure Magnesia, häufiger wohl kohlensaures oder schwefelsaures Natron ist, wohl selten aber salpetersaures Kali oder Natron. *(P.) Fe.*

Aphrosiderit. Die chemische Constitution dieses dem Chlorit (und Thuringit) verwandten Minerals ist durch eine Analyse desselben von Sandberger noch nicht hinreichend ermittelt. Namentlich ist es zweifelhaft, ob der bedeutende Eisengehalt des Minerals ausschliesslich als Eisenoxydul auftritt. Nach Sandberger enthält es 26,4 Kieselsäure, 21,2 Thonerde, 1,1 Magnesia, 44,2 Eisenoxydul und 7,7 Wasser; er giebt ihm die Formel $3(3\,RO.SiO_3) + 3\,R_2O_3.SiO_3 + 6\,HO$. *Th. S.*

Aphtalose s. Arkanit.

Aphtonit hat Svanberg ein dem derben Fahlerz (s. d.) ähnliches Mineral von Wärmkog in Wärmeland genannt, welches durch einen beträchtlich grösseren Gehalt an basischen Schwefelmetallen charakterisirt ist, als das gewöhnliche Fahlerz besitzt. Nach Svanberg's Analyse (*Öfversigt af Kongel. Vatensk. Acad. Förhandl. Bd. IV*, p. 85)

Digitized by Google

kommt ihm die — allerdings nicht sehr wahrscheinliche — Forme $7\,RS\,.\,SbS_3$ zu. R besteht hauptsächlich aus Kupfer, Zink, Silber Eisen. Von Arsenik ist nur eine Spur vorhanden. Specif. Gewich = 4,87. Ist bisher nicht krystallisirt vorgekommen. Vielleicht is es eine Verbindung $6\,RS\,.\,SbS_3$, gemengt mit RS. *Th. S.*

Apin, syn. mit **Porphyroxin** (s. d. Art. 1ste Aufl. Bd. VI S. 626).

Apiin. Ein dem Pectin verwandter stickstofffreier Körper, (1843 von Braconnot in der Petersilie (*Apium graveolens*) aufgefunden Seine Formel ist nach v. Planta und Wallace $C_{24}H_{14}O_{13}$.

Das Apiin war zuerst von Braconnot dargestellt, aber nicht gan rein erhalten; v. Planta und Wallace[1]) stellten zuerst den Körper rei dar, und ermittelten seine Zusammensetzung. Nach Braconnot wir frisches vor der Blüthe gesammeltes Petersilienkraut drei Mal mit Was ser ausgekocht; diese Abkochungen werden gemengt, sie scheiden bei Erkalten eine dunkelgrüne durchsichtige Gallerte ähnlich wie Pek tin ab, welche mit kaltem Wasser abgewaschen, dann ausgepress und im Wasserbade getrocknet wird. Das trockene gelbliche ode schmutzig grünliche Pulver, was nach der angegebenen Methode vo Braconnot dargestellt ward, muss nach v. Planta und Wallace, u es zu reinigen, wiederholt mit Weingeist ausgekocht werden; das Aus kochen setzt man so lange fort, bis der heiss filtrirte Auszug nich mehr dunkelgrün, sondern hellbraun gefärbt ist. Beim Erkalten de spirituösen Flüssigkeiten erhält man wiederum eine dichte, dunkelgrün Gallerte, von der man, nachdem sie in warmem Wasser aufgelöst wor den, den Weingeist so weit abdestillirt, bis ein dichter, grüner Bre untermengt mit einem weissen, wachsartigen Pulver zurückbleib Dieser wird auf Leinwand geschüttet und durch Pressen mit der Han von der dunkelgrün gefärbten Flüssigkeit getrennt. Die in dem Lei nen befindliche Substanz ist nunmehr grünlich weiss. Durch wiede holtes Eintauchen in heissen Weingeist und jedesmaliges Pressen, da auf durch Kochen mit öfters erneuerten Portionen Aether wird si endlich ganz von Chlorophyll und Wachssubstanz befreit und bildet nac dem Trocknen unter der Luftpumpe und im Wasserbade ein zarte weisses Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack hat und bei Verbrennen nur etwa 0,15 Procent Asche hinterlässt.

In dem abgepressten Weingeist ist neben Wachs und Chlorophy auch Apiin enthalten, welches dadurch gewonnen werden kann, das man den Alkohol abdestillirt und den Rückstand so lange mit Aethe behandelt, als dieser sich grün färbt.

Das nach der beschriebenen Methode dargestellte Apiin ist ei weisses geruchloses und geschmackloses Pulver; im Wasserbade ge trocknet, nimmt es an der Luft etwa 3,86 Procent Feuchtigkeit au Beim Erhitzen auf 100° bis 180° C. verändert es sein Gewicht nich schmilzt aber bei letzterer Temperatur sehr rasch und giebt nach de Erkalten eine glasige, brüchige, gelbliche Masse. Erst bei + 200 bis 210°C. beginnt die Zersetzung. Von kaltem Wasser bedarf es 850

---

[1]) Annal. d. Chemie u Pharm. Bd. LXXIV, S. 262; Journ. f. prakt. Che Bd. LII, S. 890; Im Auszug: Pharm. Centralbl. 1850, S. 600; Jahresber. Liebig u. Kopp, 1850, S. 546.

Digitized by Google

Thle. zur Auflösung, dagegen ist es leicht löslich in kochendem Wasser, das vorsichtig geschmolzene in noch höherem Grade als das nicht geschmolzene. 1 Thl. Apiin giebt mit 1527 Thln. Wasser beim Erkalten noch eine lockere Gallerte, die Fähigkeit zu gelatiniren hört aber erst bei einem Verhältniss von 1 Thl. Apiin zu 8500 Wasser auf. Kalter Weingeist ist ein besseres Auflösungsmittel für Apiin als kaltes Wasser, es bedarf von demselben nur 359 Thle. Kochender Weingeist nimmt so viel davon auf, dass der Siedepunkt der gesättigten Lösung über dem des Wassers liegt. Die weingeistigen Lösungen gelatiniren ebenfalls beim Erkalten.

Eigenthümlich ist die Reaction des schwefelsauren Eisenoxyduls auf das Apiin. Die Lösungen desselben werden nämlich dadurch blutroth gefärbt, und selbst bei sehr grosser Verdünnung tritt noch rothe Färbung ein. Mit Chlorbarium, essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd geben sie keinen Niederschlag, aber eine Auflösung von Bleizucker in Weingeist wird durch eine ebenfalls spirituöse Lösung von Apiin intensiv gelb gefällt. Der Bleigehalt des Niederschlages variirt zwischen 53,60 und 61,09 Procent.

Wenn man eine Auflösung von Apiin in Wasser längere Zeit kocht und das verdunstete Wasser immer ersetzt, so verliert die Flüssigkeit die Fähigkeit beim Erkalten zu gelatiniren, sie wird zuletzt röthlich gelb, und nach dem Erkalten scheidet sich nun ein leichtflockiger, beinahe farbloser Niederschlag aus, welcher bei 100°C. getrocknet die Zusammensetzung $C_{24}H_{16}O_{15}$ hat, also durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser enstanden ist, ohne dass sich ein anderes Product daneben gebildet hat. Dieser neue Körper ist spröde und leicht zerreiblich, das Pulver desselben ist braun. In kochendem Wasser ist er leicht löslich, eben so in Weingeist. Die Reaction mit schwefelsaurem Eisenoxydul ist geblieben. Chlorbarium trübt die heisse wässerige Auflösung desselben ein wenig, essigsaures Bleioxyd erzeugt darin einen reichlichen Niederschlag, salpetersaures Silber ist ohne Wirkung.

Durch längeres ($^1/_2$- bis 24stündiges) Kochen des Apiins mit verdünnter Schwefelsäure verliert sich gleichfalls die Eigenschaft desselben zu gelatiniren. Beim Erkalten bekommt man einen weisslichen, flockigen Niederschlag, der sich leicht auswaschen lässt und nach dem Trocknen hellbraun aussieht. Er hat bei 100° C. getrocknet die Zusammensetzung $C_{24}H_{10}O_9$, enthält also die Elemente von 4 Aeq. Wasser weniger als das Apiin, und ist in kochendem Wasser ungleich weniger auflöslich als dieses. Dagegen löst es sich leicht in kochendem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten nicht wieder aus. Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt in der Lösung dieses Körpers einen rothbraunen Niederschlag, Chlorbarium, essigsaures Blei und salpetersaures Silber sind ohne Wirkung. Er lässt sich nicht ohne Zersetzung schmelzen.

Braconnot hat angegeben, dass sich bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Apiin Zucker bilde, v. Planta und Wallace haben dies aber nicht bestätigt gefunden. Sie erhielten zwar eine Flüssigkeit, welche, als sie nach Hinwegnahme der Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt zum Syrup concentrirt wurde, süss schmeckte und, mit weinsaurem Kupferoxyd-Kali gekocht, Kupferoxydul ausschied, aber sie liess sich nicht in Gährung versetzen und verbrei-

Digitized by Google

tete beim Erhitzen auf Platin nicht den eigenthümlichen Geruch des gebrannten Zuckers.

Kochende verdünnte Chlorwasserstoffsäure wirkt ähnlich auf das Apiin wie die verdünnte Schwefelsäure. Der dadurch entstehende Körper hat die gleiche Zusammensetzung wie der durch verdünnte Schwefelsäure entstandene, aber er ist viel löslicher in kochendem Wasser. Seine Auflösung in Wasser oder Weingeist färbt sich mit schwefelsaurem Eisenoxydul ziegelroth und giebt einen rothbraunen Niederschlag. Essigsaures Blei erzeugt in der wässerigen Lösung geringe Trübung, salpetersaures Silber und Chlorbarium sind ohne Wirkung.

Concentrirte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure lösen das Apiin, ohne dass man zu erwärmen braucht, mit orangerother Farbe auf. Durch Zusatz von Wasser erhält man einen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen gelblich braun ist, und dessen Zusammensetzung $C_{24}H_{12}O_{11}$ ist, der also dadurch entstanden ist, dass die Elemente von 2 HO aus dem Apiin ausgetreten sind. Dieser Körper theilt mit dem durch verdünnte Säuren erhaltenen Körper die grössere Schwerlöslichkeit in kochendem Wasser, doch ist die Eigenschaft des Apiins, zu gelatiniren, bei demselben nicht so völlig verloren gegangen. Beim Erhitzen schwärzt die concentrirte Schwefelsäure das Apiin und entwickelt schweflige Säure. Aus der klaren Lösung, welche concentrirte kochende Chlorwasserstoffsäure mit dem Apiin anfangs bildet, schlägt sich bald ein dunkelbrauner Körper nieder.

Bei 100° C. getrocknetes Apiin absorbirt 5,1 Proc. trockenes Chlorwasserstoffgas, es färbt sich dadurch gelblich; die Färbung verschwindet aber beim Erhitzen wieder.

Chlor erzeugt in der wässerigen heissen Auflösung des Apiins alsbald einen schmutzig gelben chlorhaltigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen dunkelbraun ist und beim Erhitzen Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Er löst sich leicht in heissem Wasser und Weingeist. Die Lösungen reagiren neutral; die wässerige scheidet beim Erkalten einen gelblichen Niederschlag aus, die weingeistige erst nach einiger Zeit. Beide färben sich mit schwefelsaurem Eisenoxydul blutroth. Essigsaures Bleioxyd erzeugt in der wässerigen Lösung einen starken gelben Niederschlag.

Salpetersäure soll, nach Braconnot, aus dem Apiin Pikrinsalpetersäure und Oxalsäure bilden. v. Planta und Wallace schreiben die Bildung dieser Säure fremdartigen Beimengungen zu, da sie mit reinem Apiin nichts der Art erhielten, wohl aber aus unreinem.

Wird Apiin in einem Destillationsapparate der oxydirenden Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure ausgesetzt, so geht unter heftiger Reaction Ameisensäure und Essigsäure über. Zugleich entwickelt sich Kohlensäure.

Die Alkalien, auch Ammoniak, lösen das Apiin mit Leichtigkeit, sie verändern es aber selbst beim Kochen nicht und auf Zusatz von Säuren entsteht wieder eine Gallerte. Kalkwasser löst dasselbe nur zum Theil auf. Die Lösung gelatinirt mit Säuren.

(Wp.) Fe.

Apios tuberosa oder Glycine apios (Lin.), eine aus Nord-Amerika stammende, zu den Leguminosen gehörende Pflanze, deren Wurzeln als ein Ersatz für die Kartoffeln vorgeschlagen sind, während die jungen Samen statt Erbsen genossen werden sollen. Die Wurzeln sollen schon von Eingebornen Amerikas benutzt worden sein, und

Digitized by Google

in Virginien auch noch als Nahrungsmittel dienen. Nach Payen enthalten sie in 100 Theilen: 4,5 Proc. stickstoffhaltende Substanz; 0,8 Proc. Fett; 33,5 Proc. Stärkezucker und Pectinsubstanz; 1,3 Proc. Cellulose; 2,6 Proc. Aschenbestandtheile; 57,3 Proc. Wasser [1]). *Fe.*

Apirin s. **Apyrin.**

Apium graveolens. Der Sellerie enthält, nach Herapath, im frischen Zustande 1,1 Proc., vollkommen trocken 16,3 Proc. Asche; 100 Theile derselben enthalten 8,2 Proc. Kohlensäure; 1,0 Proc. Schwefelsäure; 6,4 Proc. Phosphorsäure; 29,3 Proc. Kali; 32,3 Proc. Chlornatrium; diese Bestandtheile bilden lösliche Verbindungen, ausserdem enthält die Asche an unlöslichen Salzen 7,5 Proc. kohlensauren Kalk, 13,7 Proc. phosphorsauren Kalk, 1,6 Proc. Kieselsäure. *Fe.*

Aplit. Mit dieser unzweckmässigen Benennung hat man einen sandsteinartigen Granit belegt, der aus einem klein- oder feinkörnigen Gemenge von Quarz und Feldspath besteht und Glimmer höchstens in Spuren enthält. *Th. S.*

Aplom s. **Granat.**

Apoglucinsäure s. **Glucinsäure.**

Apokrensäure s. **Humussäure.**

Apoll's Thränen, bei den Dichtern der Alten, der Bernstein. *P.*

Apophyllensäure. Eine stickstoffhaltende, durch Zersetzung von Cotarnin erhaltene Säure, deren Formel $HO . C_{16}H_6NO_7$ ist. Sie ward (1844) zuerst von Wöhler [2]), aber in geringerer Menge dargestellt, Anderson [3]) hat sie später weiter untersucht.

Die Bildungsweise der Apophyllensäure aus dem Cotarnin ist noch unvollständig bekannt, da man nicht die Producte kennt, welche neben der Säure zugleich entstehen. Ihre Bildung beruht auf einer Oxydation, man kann dafür folgendes Schema aufstellen:

$$\underbrace{C_{26}H_{13}NO_8}_{\text{Cotarnin}} + 2O = \underbrace{C_{16}H_7NO_8}_{\text{Apophyllensäure}} + C_{10}H_6.$$

Aus dem letzteren Körper müssten sich dann weitere nicht näher beobachtete Producte bilden. Der Zusammensetzung nach steht die Säure in naher Beziehung zur Anthranilsäure ($C_{14}H_7NO_4$), welche die Elemente von 2 Aeq. Kohlensäure weniger enthält als das Apophyllensäurehydrat. Ihren Namen hat die Säure von Wöhler erhalten wegen der Aehnlichkeit mit dem Apophyllit in Bezug auf Spaltbarkeit und Form der Krystalle. Die Apophyllensäure wird aus dem Cotarnin bei Einwirkung von Platinchlorid (Wöhler), sowie durch Behandlung mit Salpetersäure erhalten (Anderson).

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXVIII, p. 191 u. p. 709; Pharm. Centralbl. S. 253 u. S. 559. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 24; Berzelius' Jahresber. XXIV, S. 439. — [3]) Transact. of the Royal Soc. of Edinb. T. XXIII, p. 347. Chem. Soc. Qu. Journ. T. V, p. 257; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 196; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 364; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 544.

Digitized by Google

Wöhler erhielt die Säure, indem er Cotarnin mit Platinchlorid fällte, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff behandelte und der vom Schwefelplatin abfiltrirten Flüssigkeit Barythydrat zusetzte; aus dem dabei entstehenden Niederschlage wird das Cotarnin mit siedendem Alkohol ausgezogen, und dann der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt; aus dem Filtrat scheiden sich zuweilen nach einigen Wochen Krystalle von Apophyllensäure; es gelang aber nicht, die Säure auf diese Weise willkürlich darzustellen (Wöhler).

Besser gelingt die Darstellung der Apophyllensäure aus dem Cotarnin durch Einwirkung von Salpetersäure, wobei aber ein Ueberschuss dieser Säure zu vermeiden ist, weil dadurch die Abscheidung der Apophyllensäure erschwert, und diese zum Theil selbst wieder zersetzt wird. Man verfährt am besten so, dass man Cotarnin in Salpetersäure, welche mit ihrem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, löst, dann concentrirte Säure zusetzt und bis zum Kochen erhitzt, wobei sich reichlich Dämpfe von salpetriger Säure entwickeln. Man erhitzt so lange, bis sich aus einer Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von viel Alkohol mit Aether nach kurzer Zeit Krystalle abscheiden; darauf wird die ganze Masse so behandelt, und bleibt 24 Stunden stehen. Die abgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren, wenn nöthig mit Zusatz von Thierkohle gereinigt. Die so erhaltenen farblosen Krystalle sind zuweilen wasserfrei, mitunter enthalten sie Krystallwasser. Aus einer siedend gesättigten wässerigen Lösung scheidet die Apophyllensäure sich beim Erkalten in wasserfreien prismatischen, in der Wärme nicht verwitternden Krystallen ab, von der Zusammensetzung $HO . C_{16}H_6NO_7$. Aus einer weniger concentrirten Lösung setzen sich bei niedrigerer Temperatur wasserhaltende Krystalle $HO . C_{16}H_6NO_7 + 2HO$ ab. Diese sind farblose scharfe Rhombenoctaëder, der Form nach dem Quadratoctaëder sich nähernd, mit Kantenwinkeln von 106° 28′, 103° 24′ und 190°, und mit Winkeln an der Basis zu 92° und 98° (Hausmann). Sie lassen sich parallel mit der Basis leicht spalten, und zeigen auf der Spaltungsfläche Perlmutterglanz, welche Eigenschaften zur Benennung der Säure Veranlassung gegeben haben. Die Krystalle verlieren das Krystallwasser vollständig schon weit unter 100° C.

Die schwach sauer schmeckende Säure löst sich in Wasser nur langsam und schwierig, in Alkohol und Aether ist sie unlöslich; die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Die wasserfreien Krystalle schmelzen bei 205° C., und erstarren beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse; bei höherer Temperatur verkohlt die Säure unter Bildung flüchtiger Producte, unter denen zwei ölartige Körper sich finden, eine indifferente und eine basische schwach aromatisch riechende Substanz, welche letztere, nach Wöhler, wahrscheinlich Chinolin ist; nach Anderson ist sie weder Chinolin noch Anilin, weiter konnte ihre Natur nicht ermittelt werden. In concentrirter Schwefelsäure löst die Apophyllensäure sich ohne Veränderung, durch siedende Salpetersäure wird sie unter Bildung von Oxalsäure oxydirt, daher bei der Darstellung eine zu lange Einwirkung überschüssiger Salpetersäure zu vermeiden ist.

Die Apophyllensäure ist eine schwache Säure; ihre meisten Verbindungen mit Basen sind in Wasser löslich; die Salze der Alkalien sind krystallisirbar, und ihre Lösungen werden weder durch Baryt-

Digitized by Google

noch Bleisalze gefällt, durch salpetersaures Silberoxyd nur nach längerer Zeit.

Apophyllensaures Ammoniumoxyd bildet kleine prismatische, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Apophyllensaurer Baryt wird aus der wässerigen Lösung, durch Digeriren der wässerigen Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten, auf Zusatz von Alkohol in warzenförmigen Krystallen abgeschieden.

Apophyllensaures Silberoxyd, $AgO . C_{16} H_6 N O_7$, kann nur durch Digeriren der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd und Wasser, und Fällen der Lösung mit Alkohol und Aether erhalten werden. Es ist ein krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether; beim Erhitzen verbrennt es langsam ohne zu verpuffen.

Apophyllensaures mit salpetersaurem Silberoxyd: $AgO . C_{16} H_6 N O_7 + AgO . NO_5$. Wird die wässerige Lösung von apophyllensaurem Alkali mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so scheidet sich das Doppelsalz in zeolithähnlichen Gruppen von feinen weissen Krystallnadeln ab, welche beim Erhitzen heftig explodiren. Wöhler hatte diese Krystalle für apophyllensaures Silberoxyd gehalten, nach Anderson sind sie das Doppelsalz. *Fe.*

Apophyllit (von ἀποφυλλίζειν, entblättern, wegen des eigenthümlichen Verhaltens dieses Minerals vor dem Löthrohre, indem es sich beim Erhitzen zerblättert), auch Ichthyophthalm (Fischaugenstein), Albin oder Fesselit. Obgleich dieser durch seine äusseren Charaktere sehr ausgezeichnete, an mehreren Fundorten in Krystallen von grosser Reinheit vorkommende Zeolith von verschiedenen Chemikern — wie Berzelius, Rammelsberg u. A. — analysirt worden ist, und obgleich hierbei nahe übereinstimmende Resultate erhalten wurden, hat man bisher vergebens versucht, die chemische Zusammensetzung des Apophyllit durch eine chemische Formel von hinreichender Wahrscheinlichkeit auszudrücken. Alle betreffenden Analysen, acht an der Zahl, kommen darin überein, dass — wie zuerst Berzelius angab — der Apophyllit annähernd besteht aus 10 Aeq. Kieselerde, 8 Aeq. Kalk, 1 Aeq. Kali und 16 Aeq. Wasser, wobei jedoch ein kleinerer Theil des Calciums als Fluorcalcium oder Fluorkieselcalcium auftritt. Die von den verschiedenen Analytikern gefundene procentische Menge des Fluors variirt zwischen 0,61 bis 0,80 (Berzelius) und 1,09 bis 1,28 (Rammelsberg). Unter der nicht unbegründet dastehenden Annahme, dass das Fluor eine entsprechende Menge Sauerstoff ersetzt, führt jenes Atomverhältniss direct zu der von Berzelius aufgestellten Formel: $KO . 2 SiO_3 + 8 (CaO . SiO_3) + 16 HO$, welche uns aber eine chemische Constitution darstellt, die wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat. Einige andere Formeln hier anzuführen, welche G. Rose, Dana u. A. für den Apophyllit aufgestellt haben, erscheint überflüssig, da sie den analytischen Resultaten mehr oder weniger Gewalt anthun. So z. B. setzt die Rose'sche Formel [1]) ein Verhältniss von $SiO_3 : CaO : KO : HO = 7 : 6 : 1 : 14$ ($= 8 : 6^6/_7 : 1^1/_7 : 16$) voraus. Bei genauer Betrachtung der Sauerstoffverhältnisse, welche den verschiedenen Analysen des Apophyllit entsprechen, findet man, dass die von Berzelius

[1]) G. Rose, Das krystallo-chemische Mineralsystem, S. 37.

Digitized by Google

angenommene Sauerstoff-Proportion, 10 : 8 : 1 : 16 oder besser $SiO_3 : RO : HO = 10 : 9 : 16$, nicht die einzig mögliche ist, sondern dass sich die Proportion 9 : 8 : 15 mindestens eben so scharf, zum Theil noch schärfer an die analytischen Resultate anschliesst. Der Ueberschuss von Kieselerde und der mit ihm auftretende Wassergehalt stellen es als wahrscheinlich heraus, dass das Wasser hier als eine Base 3 (HO) = 1 RO auftritt. Mithin verändert sich unsere Proportion zu $SiO_3 : RO = 9 : 13$, entsprechend der Formel: $4(3RO . 2SiO_3) + RO . SiO_3$. Im zweiten Gliede dieser Formel dürfte der Sitz des Fluors (als Fluorcalcium oder Fluorkieselcalcium auftretend) anzunehmen sein. Der Apophyllit wird von erhitzter Chlorwasserstoffsäure, unter Abscheidung von Kieselgallerte, leicht zersetzt. Das Filtrat, mit Ammoniak übersättigt, giebt einen Niederschlag von Fluorkieselcalcium. — In den reinsten Varietäten wasserhell und farblos, mitunter rosenroth; auch durchscheinend bis kantendurchscheinend und dabei weiss, röthlichweiss bis fleischroth. Die Krystalle sind tetragonale Pyramiden von ausgezeichneter basischer Spaltbarkeit; derbe Massen von blätterigem Gefüge. An einigen Fundorten (besonders zu Aussig in Böhmen) vorkommende weisse, undurchsichtige Krystalle von besonderer Krystall-Combination hat man Albin genannt. Glasglanz, auf den basischen Flächen Perlmutterglanz. Specifisches Gewicht 2,3 bis 2,4. Härte fast wie Apatit, gewöhnlich etwas geringer. Die durchsichtigen Apophyllitkrystalle zeigen, nach Brewster, ein eigenthümliches optisches Verhalten, indem jedes Krystallindividuum aus mehreren symmetrisch geordneten Gliedern besteht, was bei der grossen Einfachheit der äusseren Form dieser Krystalle um so merkwürdiger erscheint. — Findet sich an mehreren Orten in Schweden (und Norwegen) auf Magneteisensteinlagern im Gneuss, namentlich auf der Insel Utü (Utön) von besonderer Schönheit; ferner auf Erzgängen im Uebergangsthonschiefer zu Andreasberg (rosenrothe Varietät); in Drusenräumen eines, dem Gneuss untergeordneten Kalksteins zu Orawicza und Cziklowa in Ungarn; endlich in den Blasenräumen basaltischer und phonolytischer Gebirgsarten in Böhmen, Tyrol, Schottland, auf den Faröer-Inseln, Grönland, in Mexico u. s. w. *Th. S.*

Aporetin nennen Schlossberger und Döpping ein Harz, welches erhalten wird, indem der im Wasser unlösliche Theil des weingeistigen Extractes der Rhabarberwurzel in Alkohol gelöst und dann mit Aether gefällt wird; beim Behandeln dieses Niederschlags mit Alkohol bleibt das Aporetin zurück (s. 1ste Aufl. Bd. VI, S. 825). *Fe.*

Aposepidin. Ein gewöhnliches Product der Fäulniss der stickstoffhaltenden sogenannten Proteinstoffe, von Proust entdeckt und als Käsoxyd bezeichnet, das nach späteren Untersuchungen von Mulder, von Iljenko und von Cahours als unreines Leucin sich erwies (s. 1ste Aufl. Bd. IV, S. 836). *Fe.*

Aposepsie, syn. für Vermoderung (s. d. Art.).

Apothema oder Extract-Absatz nennt Berzelius den unlöslichen Absatz, welcher sich bei Luftzutritt aus der Auflösung von Pflanzenextracten abscheidet, und der sich bei wiederholtem Auflösen, Abfiltriren des ungelösten Theils, und Wiederabdampfen immer

Digitized by Google

von neuem bildet. Es ist ein dunkelbrauner amorpher, geruch- und geschmackloser pulveriger Körper, offenbar keine bestimmte Verbindung sondern ein Gemenge verschiedener, zum Theil in Umsetzung begriffener Körper, vollkommen ähnlich oder identisch, so weit unter solchen Umständen davon die Rede sein kann, mit dem Moder des Holzes. Man hat diesen Körper auch wohl oxydirten Extractivstoff genannt, weil er durch Einwirkung von Luft entsteht; durch diese Einwirkung wird er aber, weil sowohl der von aussen hinzutretende Sauerstoff wie ein Theil des Sauerstoffs der Substanz zur Bildung von Kohlensäure und Wasser verwendet wird, sauerstoffärmer und kohlenstoffreicher (s. Fäulniss und Vermoderung). *(P.) Fe.*

Apparat (Geräthschaft, Geräth) heisst im Allgemeinen jede zur Ausführung einer chemischen Arbeit erforderliche, mehr oder weniger zusammengesetzte Vorrichtung, während eine solche von einfacherer Art Instrument (Werkzeug) genannt zu werden pflegt. Die Retorte ist ein Instrument; verbunden mit einer Vorlage stellt sie einen Apparat dar. Der Apparate giebt es im Grunde so viele, als chemische Operationen, und häufig sogar mehrere für eine solche. Auch stellt der experimentirende Chemiker dieselben meist für jeden Fall anders zusammen, wie es seine Absichten und Bedürfnisse gerade erheischen. Die Apparate können daher nur bei den einzelnen Operationen beschrieben werden, oder unter besonderen Namen, welche sie nach diesen bekommen haben. *P.*

Appert's Methode s. Conservirung der Nahrungsstoffe.

Apyre. Ein vermeintliches Alkali, welches Brugnatelli in dem Harne oder der Blasensteinsäure gefunden haben will, welches nach Döbereiner aber nichts ist, als phosphorsaure Magnesia und phosphorsaurer Kalk [1]). Sonst heisst *apyre* (franz.), *apyrus* (latein.), feuerfest. *P.*

Apyrin. Eine Pflanzenbase, die Bizio [2]) in den Früchten von *Cocos nucifera* und *Cocos lapidea* gefunden haben will. — Er zieht die Substanz der Nüsse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aus und fällt das Apyrin aus der abgegossenen Flüssigkeit mit Ammoniak. Es ist weiss, der Stärke ähnlich, ohne Geruch, schmeckt erst nach einiger Zeit stechend und reagirt weder sauer noch alkalisch. Die merkwürdigste Eigenschaft des Apyrins ist die leichtere Löslichkeit in kaltem Wasser, als in warmem, deshalb trübt sich eine kalt bereitete wässerige Lösung beim Erwärmen (daher der Name) und lässt Apyrinhydrat fallen. Dieselbe Eigenschaft theilen die Verbindungen des Apyrins mit Säuren, von welchen Bizio angiebt, dass die mit Essigsäure und Weinsäure auf diese Weise in kleinen Krystallen erhalten werde. — Beim Erhitzen stösst das Apyrin weisse, nach verbrennendem Hanf riechende Dämpfe aus und hinterlässt Kohle. — Die Existenz desselben, als eines eigenthümlichen Körpers, bedarf noch sehr der Bestätigung. *(Lp.) Fe.*

Apyrit, Siberit, Rubellit (*Turmaline apyre*, *Red turmaline*); eine rothe Varietät des Turmalins (s. d.).

---

[1]) Gilb. Annal. Bd. LXVII, S. 335. — [2]) Journ. de chim. médic. 1833. T. IX, p. 595; auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. I, p. 421; Berzelius' Jahresber. Bd. XIV, S. 271.

Digitized by Google

Aqua Binelli. Ein aus Italien stammendes Geheimmittel, welches nach seinem Entdecker, Dr. Fedele Binelli aus Piemont, so benannt wurde, und seiner Zeit vorzugsweise als blutstillendes Mittel, aber auch sonst für innerliche wie für äusserliche Anwendung bedeutenden Ruf hatte, nachdem Commissionen der Turiner Akademie wie der Aerzte zu Neapel mit dem Mittel auffallend günstige Resultate erhalten haben wollten. Nach Binelli's Tode (1827) kam das Geheimniss in Besitz von Gaetana Pironti und Andrea Ferrara, deren amtlich geprüfte Präparate dann durch Gräfe 1831 nach Berlin kamen. Nachdem das Mittel Anfangs nahezu Wunder bewirkt hatte, fand man später, dass seine Wirkung nicht bedeutender sei, als die von reinem kalten Wasser.

Der grosse Ruf des Mittels, wie sein hoher Preis (20 Thaler das Pfund) waren hinreichende Veranlassung zu wiederholten Untersuchungen und Versuchen, es darzustellen. Berzelius gab an, dass es Spuren Ammoniak und einen flüchtigen eigenthümlichen unbekannten Körper enthalte, welcher dem *Oleum animale Dippelii* wohl ähnlich sei, sich aber wesentlich dadurch unterscheide, dass er sich an der Luft nicht bräune. — Alle anderen Untersuchungen ergaben übereinstimmend, dass das Wasser nur eine sehr geringe Menge eines flüchtigen nicht isolirbaren Körpers enthalte, ähnlich wie die sogenannten *Aqua empyreumatica*, *fuliginis* u. a.

Man wollte dann mit einer Mischung von 1 Unze Tabacksöl (oder Saft aus den Tabakspfeifen), 32 Unzen Wasser und einigen Tropfen Thieröl eine gleiche Wirkung erhalten haben; ebenso mit einer concentrirten Abkochung von Tabacksblättern. Da das eigentliche Aqua Binelli aber auch Unzenweise innerlich genommen werden sollte, so konnte es wohl nicht Tabackssaft enthalten. Nach anderen Angaben sollte eine Auflösung von wenig Kreosot in Wasser dieselbe Wirkung thun. Blei erhielt beim Destilliren der Braunkohle von Preusslitz mit Wasser ein dem Aqua Binelli ganz ähnliches Product. Buchner vermuthete, dass es ähnlich wie das in Italien längst bekannte *Aqua del carcerati di Roma* oder *Aqua styptica vulneraria Clementini* bereitet werde, welches Mittel aus dem ausgepressten frischen Saft von *Hb. Majoranae*, *Saniculi*, *Verbenae*, *Sedi maj.*, *Pimpinellae alb.*, *Millefolii*, *Bryoniae* und *Mari* dargestellt wird, indem man 25 Unzen des Saftes mit 6 Unzen Kochsalz, 6 Unzen Potasche, 4 Unzen Weinstein, $1^1/_2$ Unzen Aloe und 1 Unze Essig vermischt, die Masse 24 Stunden stehen lässt, und dann zur Trockne abdestillirt, das Destillat wird auf den zu Pulver geriebenen Rückstand zurückgegossen und wiederum abdestillirt, und dieser Process dreimal wiederholt.

Jetzt ist das Aqua Binelli in Deutschland wenigstens längst verschollen. *(P.) Fe.*

Aqua fortis simplex und Aqua fortis duplex, syn. für **einfaches und doppeltes Scheidewasser** (s. Salpetersäure).

Aquamarin, syn. für **Beryll** (s. d.); bei den Juwelierer haben auch blassbläulich- oder meergrüne Topase diesen Namen.

Aqua oxymuriatica, syn. für **Chlorwasser**.

Aqua reginae (Königinnenwassser). So hat früher mar

Digitized by Google

ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, oder ein mit 1/8 bis 1/10 seines Gewichts an Salpeter versetztes Vitriolöl genannt, welches der Engländer Keir zur Auflösung des Silbers (ehemals Königin der Metalle genannt) und dessen Scheidung von Kupfer und anderen Metallen im Grossen anwandte [1]).

Aqua regis, Königswasser, syn. Salpetersalzsäure, *Acidum nitrico-muriaticum* (s. Königswasser 1ste Aufl. Bd. IV, S. 428).

Aquila alba, mitigata, coelestis, Mercurii. Veralteter Name für Quecksilberchlorür. *P.*

Arabin hat man dasjenige Gummi genannt, welches den Hauptbestandtheil des arabischen Gummi ausmacht; es ist bei 100° C. getrocknet $C_{12}H_{11}O_{11}$; in Verbindung mit Basen hat es die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$; es zeichnet sich durch seine Löslichkeit in kaltem Wasser aus, mit dem es einen Schleim bildet, durch Alkohol wird es aus der Lösung gefällt. Nach neueren Untersuchungen von Neubauer [2]) ist das Arabin im arabischen Gummi mit Kalk, Magnesia und Kali verbunden; durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol werden die Basen abgeschieden, und das reine Arabin verhält sich dann ganz wie eine Säure, welche feucht sich leicht in kaltem Wasser löst, und durch Alkohol aus dieser Lösung kaum gefällt wird; bei 100° C. getrocknet, löst es sich nicht mehr in kaltem Wasser, sondern quillt darin nur zu einer gallertartigen Masse auf (siehe unter Gummi, arabisches). *Fe.*

Arachin, Arachinfett, Arachinsaures Glyceryloxyd oder Lipyloxyd. Die neutralen Fette der Arachinsäure sind bis jetzt noch nicht in reinem Zustande aus dem Oel der Erdnuss abgeschieden. Gössmann und Scheven [3]) haben zuerst (1853) ein solches Arachinfett nach Berthelot's Methode dargestellt, indem sie Glycerin mit Arachinsäure auf einander einwirken liessen; das Product mit Wasser aufgekocht nannten sie Triarachin, seiner Zusammensetzung nach musste es entstanden sein aus 1 Aeq. Glycerin ($C_6H_8O_6$) mit 3 Aeq. Arachinsäure ($3 . C_{40}H_{40}O_4$) unter Abscheidung von nur 4 Aeq. HO, statt dass sonst hier meistens 6 Aeq. HO austreten; der gefundenen procentischen Zusammensetzung nach kann es aber auch ein Gemenge von Biarachin mit eigentlichem Triarachin sein. Berthelot [4]) nimmt an, dass es neben Biarachin noch freie Arachinsäure enthielt, und er stellt die, nach seiner Angabe, reinen neutralen Fette so dar, dass er das rohe Product, welches sich beim Erhitzen von Glycerin mit Arachinsäure bildet, in einem Ballon schmilzt, dann eine reichliche Menge gelöschten Kalk zusetzt, und das Ganze mit Aether etwa 15 Minuten im Wasserbade digerirt; es wird dann mit Aether gekocht, wobei das neutrale Fett sich löst, während die Kalkseife ungelöst zurückbleibt; die ätherische Lösung hinterlässt beim Abdampfen das Arachinfett; ist dieses vollkommen frei von anhängender Fettsäure, so darf seine Lösung in kochendem Alkohol die weingeistige Lösung von Lackmus nicht röthen. Berthelot hat nun in dieser Weise

---

[1]) Crell's chem. Annal. 1791, Bd. II, S. 215 u. 339. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 193; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 105. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 264. — [4]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLVII, p. 355; Chem. Centralbl. 1856, S. 837.

Digitized by Google

die drei Arachinfette, das einsäurige, das zwei- und dreisäurige, dargestellt.

Monarachin.

Seine Formel ist $C_{46}H_{46}O_8$; es entsteht aus 1 Aeq. Glycerin und 1 Aeq. Arachinsäurehydrat unter Abscheidung von $2HO$; $C_6H_8O_6 + C_{40}H_{40}O_4 - 2HO = C_{46}H_{46}O_8$; man erhält es durch achtstündiges Erhitzen der Gemengtheile in einer Glasröhre auf 180° C., welche Temperatur aber nicht überschritten werden darf. Das so erhaltene Product mit Kalk und Aether, wie angegeben, gereinigt, ist ein weisses neutrales Fett, welches sich kaum merkbar in kaltem, und schwierig auch nur in kochendem Aether löst, aus welcher Lösung es sich beim Erkalten in körnigen Massen absetzt; das geschmolzene Fett ist wachsartig.

Biarachin.

Seine Formel ist, nach Berthelot, $C_{86}H_{86}O_{12}$, das ist $C_6H_8O_6 + 2.C_{40}H_{40}O_4 - 2HO$; danach sind hier nur 2 Aeq. Wasser abgeschieden, nicht 4 Aeq., wie sonst bei Bildung der zweisäurigen Fette; man könnte daher zweifelhaft sein, ob das Fett, dessen Zusammensetzung eigentlich $C_{86}H_{84}O_{10}$ sein sollte, vollkommen rein ist. Das Biarachin bildet sich, wenn Glycerin mit Arachinsäure 6 Stunden, oder Monarachin mit Arachinsäure unter Zusatz einer Spur Wasser 8 Stunden auf 200° bis 230° C. erhitzt wird.

Das gereinigte Biarachin ist weiss, selbst in kochendem Aether nur sehr wenig löslich; beim Erkalten scheidet es sich in feinen körnigen Massen ab; in Schwefelkohlenstoff löst es sich leichter als in Aether, das beim freiwilligen Verdunsten der Lösung bleibende Fett lässt keine krystallinische Beschaffenheit erkennen. Das Biarachin schmilzt bei 75° C., und verdampft, auf dem Platinspatel vorsichtig erhitzt, fast vollständig ohne Zersetzung.

Triarachin.

Seine Formel ist, nach Berthelot, $C_{126}H_{122}O_{12}$, das ist $C_6H_8O_6 + 3.C_{40}H_{40}O_4 - 6HO$. Es wird, nach ihm, erhalten durch 8 bis 10 Stunden langes Erhitzen bei 200° bis 220° C. von Diarachin mit dem 10- bis 20fachen Gewicht von Arachinsäure. Dieses Triarachin ist den anderen Fetten sehr ähnlich, und wie diese wenig in Aether löslich.

Das Triarachin von Gössmann und Scheven, welches Berthelot für ein Gemenge von Arachinsäure mit Biarachin hält, bildet nach ihnen, nach seiner Abscheidung aus der kochenden Lösung in Alkohol mit Aether eine flockige, unter dem Mikroskop krystallinische Masse, welche, nach ihnen, bei 70° C. schmilzt, nach dem raschen Erkalten eine glanzlose amorphe Masse ist, nach dem langsamen Erkalten aber deutlich krystallinische Structur zeigt. *Fe.*

Arachinamid. Das Amid der Arachinsäure ist (1855) von Scheven und Gössmann [1]) entdeckt. Seine Formel ist $= C_{40}H_{41}NO_2 = \left.\begin{matrix}C_{40}H_{39}O_2\\H_2\end{matrix}\right\} N$. Diese Verbindung bildet sich bei Einwirkung von

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 262.

Digitized by Google

Ammoniak auf Erdnussöl; durch Erhitzen von arachinsaurem Ammoniak, oder durch Einwirkung von Ammoniak auf arachinsaures Aethyloxyd hat es noch nicht erhalten werden können.

Zur Darstellung des Arachinamids wird Erdnussöl (von *Arachis hypogaea*) mit überschüssigem, mit Ammoniak gesättigtem Alkohol mehrere Wochen in einem verschlossenen Gefäss digerirt, so lange noch die Masse eine Veränderung erleidet. Sie wird dann mit Wasser erwärmt, zur Trennung von Alkohol und Ammoniak abgenommen und zur Entfernung des flüssigeren Oels zwischen Papier stark gepresst, dann aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant ist. Leichter wohl würde das Arachinamid aus dem künstlich dargestellten Arachin rein darzustellen sein.

Das Arachinamid ist weiss, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, aus starkem Alkohol krystallisirt es in sternförmig gruppirten Prismen; es schmilzt bei 98° bis 99° C.; es entwickelt erst beim Schmelzen mit Alkalihydrat Ammoniak. *Fe.*

Arachinsäure. Die festere Fettsäure oder Talgsäure aus dem Oel der Erdnuss, der Frucht von *Arachis hypogaea* (s. d.). Ihre Formel ist $HO . C_{40} H_{39} O_3$. Sie ist wahrscheinlich identisch mit der von Heintz aus der Butter abgeschiedenen Fettsäure, welche er Butinsäure (s. d. Art.) nennt, und für welche er auch die Formel $HO . C_{40} H_{39} O_3$ als wahrscheinlich giebt. Die Arachinsäure ist (1854) von Gössmann[1]) zuerst dargestellt und untersucht. Um diese Fettsäure aus dem durch Verseifung des Erdnussöls erhaltenen Gemenge von fetten Säuren abzuscheiden, wird die Masse zuerst mit dem 5- bis 6fachen Volumen von kaltem Alkohol digerirt, worauf die ungelösten Säuren in etwa 20 Thln. siedendem Alkohol gelöst werden; die beim Erkalten zuerst abgeschiedene krystallinische Masse wird dann durch Auspressen und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, bis ihr Schmelzpunkt bei 74,5° bis 75° C. liegt.

Die Arachinsäure lässt sich auch durch partielle Fällung darstellen; die Lösung der festen Fettsäuren in der hinreichenden Menge siedenden Alkohols wird dann mit so viel freier Essigsäure versetzt, dass der auf Zusatz von überschüssigem neutralen essigsauren Blei entstehende Niederschlag sich beim Erhitzen vollständig wieder löst. Beim Erkalten krystallisirt dann das fettsaure Bleioxyd, welches nach dem Abfiltriren und Auspressen in Alkohol gelöst und mit Salzsäure zersetzt wird. Hierbei scheidet sich neben freier Fettsäure auch immer viel fettsaures Aethyloxyd ab, weshalb die abgeschiedene Masse mit Kalilauge gekocht und dann durch Säuren zersetzt wird. Die so erhaltene noch unreine fette Säure wird wieder in Alkohol gelöst und mit $^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ der zur vollständigen Fällung nöthigen Menge von essigsaurer Magnesia versetzt; die Flüssigkeit wird noch warm von dem Niederschlag abfiltrirt, und das Filtrat noch zwei Mal in ähnlicher Weise mit essigsaurer Magnesia versetzt.

Die so durch fractionirte Fällung erhaltenen fettsauren Salze werden durch Säuren zersetzt, und die abgeschiedene Fettsäure aus Alkohol umkrystallisirt, bis sie den constanten hohen Schmelzpunkt zeigt.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 1; im Auszug Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 586; Pharm. Centralbl. 1854 S. 50.

Digitized by Google

Aus den späteren Fällungen kann man noch mehr Arachinsäure abscheiden, wenn man das Gemenge der Fettsäuren in Alkohol löst und die noch warme Flüssigkeit von den zuerst abgeschiedenen Krystallen schnell abfiltrirt, und diese für sich umkrystallisirt.

Die in der angegebenen Weise dargestellte Arachinsäure ist zuweilen durch einen beigemengten harzartigen Körper schwach grünlich gefärbt; durch Lösen in warmem Aether, der das Harz ungelöst lässt, kann sie dann farblos erhalten werden.

Die reine Arachinsäure krystallisirt in sehr kleinen glänzenden Blättchen; zusammengepresst haben sie Perlmutterglanz; die frisch geschmolzene Säure ist strahlig krystallinisch, beim Aufbewahren erhält sie ein porcellanartiges Ansehen. Sie löst sich in der Kälte selbst in absolutem Alkohol sehr schwer, leichter in Aether; sie schmilzt bei 75° C. und erstarrt bei 73° bis 74° C. *Fe.*

Arachinsaure Salze. Diese Salze verhalten sich vollständig wie die Salze der übrigen fetten Säuren. Die Arachinsäure verbindet sich direct mit den Basen und zersetzt auch die kohlensauren Salze. Die arachinsauren Alkalien sind wie die gewöhnlichen Seifen in Wasser und Alkohol löslich; die übrigen Salze sind in Wasser unlöslich, aber löslich in siedendem Alkohol, sie sind leicht durch Fällung aus den arachinsauren Alkalien darzustellen. Die Verbindungen der Arachinsäure sind von Scheven und Gössmann [1]) untersucht; Caldwell hat die verschiedenen Aetherverbindungen dargestellt [2]).

Arachinsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{40}H_{39}O_3$. Die Arachinsäure wird schon beim Kochen mit absolutem Alkohol für sich in Aether verwandelt, leichter noch bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure oder auch Essigsäure. Bei wiederholtem Umkrystallisiren der Talgsäure aus Alkohol, namentlich bei Gegenwart einer anderen Säure, bildet sich daher leicht arachinsaures Aethyloxyd, woher es kommt, dass beim Umkrystallisiren solcher Fettsäure möglicherweise der Schmelzpunkt fällt statt höher zu werden, indem sich der Säure die Aethylverbindung beimischt.

Um den Arachinsäureäther darzustellen, wird die Arachinsäure wegen ihrer geringen Löslichkeit am besten in absolutem Alkohol gelöst, und in die erwärmte Flüssigkeit Salzsäuregas bis zur Sättigung geleitet, worauf man die Masse am besten noch 12 bis 24 Stunden bei gelinder Wärme digerirt. Es hat sich nun gewöhnlich schon etwas Aether in ölartigen Tropfen abgeschieden, durch Zusatz von wenig Wasser scheidet sich aller Aether ab. Es ist zweckmässig, den Aether nochmals in siedendem Alkohol zu lösen, und wieder mit Salzsäuregas zu behandeln, um die letzten Antheile der freien Säure zu ätherificiren, indem auf Zusatz von Wasser sich dann meistens vollkommen reiner Aether abscheidet. Man kann den Aether freilich auch durch Waschen mit einer verdünnten heissen Lösung von kohlensaurem Natron reinigen, ihn dann nochmals in Alkohol lösen und durch Zusatz von Wasser wieder abscheiden. Bei der Behandlung mit kohlensaurem Alkali wird ein Theil des Aethers aber auch wieder zersetzt, daher die mehrmalige Behandlung mit Salzsäure vorzuziehen ist.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 257. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 98.

Digitized by Google

Der Arachinsäure-Aether ist eine durchscheinende krystallinische, durchaus nicht spröde Masse, sie ist auf dem Bruch blätterig, und schmilzt bei 50° C.

Arachinsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O . C_{40}H_{39}O_3$. Das Salz scheidet sich in reichlicher Menge aus, wenn eine mässig concentrirte warme Lösung der freien Säure in Alkohol, die mit überschüssigem Ammoniak versetzt ward, langsam erkaltet. Das Salz bildet nadelförmige Krystalle, die beim Trocknen zu einem lockeren krystallinischen Pulver zerfallen; an der Luft verlieren sie schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell Ammoniak.

Arachinsaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O . C_{40}H_{39}O_3$, lässt sich in gleicher Weise wie die Aethylverbindung darstellen durch Behandeln der in Amylalkohol gelösten Arachinsäure mit Chlorwasserstoffgas. Das arachinsaure Amyloxyd bildet schöne glänzende Krystallschuppen; es löst sich leicht in heissem Alkohol, sowie in kaltem Aether; bei 45° C. schmilzt es, und erstarrt bei 44° C. zu einer biegsamen durchscheinenden krystallinischen Masse; es lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren (Caldwell).

Arachinsaurer Baryt: $BaO . C_{40}H_{39}O_3$. Das durch Fällung des Ammoniaksalzes erhaltene Salz ist ein weisses lockeres krystallinisches Pulver, welches unlöslich in Wasser, in einer grossen Menge von siedendem Alkohol aber löslich ist.

Arachinsaures Kali, $KO . C_{40}H_{39}O_3$, bildet sich nur langsam und nach längerem Kochen von Arachinsäure mit Kalilauge. Lässt man die eingedampfte trockene Masse längere Zeit an der Luft liegen, damit das freie Alkali sich mit Kohlensäure sättigt, so löst Alkohol nun das neutrale Salz, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Das arachinsaure Kali löst sich in Wasser wie in Alkohol. Die concentrirte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte, welche auf Fliesspapier zu einem lockeren krystallinischen Pulver eintrocknet.

Die Lösung von 1 Thl. Salz in 15 bis 20 Thln. Wasser ist vollkommen klar; beim Verdünnen mit dem 30- bis 40fachen Wasser scheidet sich saures Kalisalz in glänzenden Blättchen ab.

Arachinsaurer Kalk, $CaO . C_{40}H_{39}O_3$, ist, wie das Barytsalz dargestellt, ein sehr lockeres, etwas glänzendes Pulver.

Arachinsaures Kupferoxyd: $CuO . C_{40}H_{39}O_3$. Beim Fällen von neutralem arachinsauren Ammoniak mit neutralem essigsauren Kupferoxyd, beide Salze in alkoholischer Lösung, bildet sich ein blaugrüner, anfangs amorpher Niederschlag, der bei längerem Stehen in der Flüssigkeit krystallinisch wird. Das trockene Salz ist ein lockeres blaugrünes Pulver; es ist in siedendem Alkohol löslich, und krystallisirt beim langsamen Erkalten in Nadeln; bei hoher Temperatur schmilzt es.

Arachinsaure Magnesia: $MgO . C_{40}H_{39}O_3$. Das Salz scheidet sich ab beim Fällen des Ammoniaksalzes mit einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von essigsaurer Magnesia; der Niederschlag löst sich beim Erhitzen in der überstehenden Flüssigkeit, und krystallisirt dann beim Erkalten in sternförmig gruppirten Prismen. Das trockene Salz ist ein weisses, lockeres, glänzendes, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol. Durch längeres Auswaschen mit kaltem Alkohol, so wie durch Behandeln damit in der Siedehitze wird das Salz zersetzt, indem ein basisches Salz zurückbleibt.

Digitized by Google

Arachinsaures Methyloxyd: $C_2H_3O.C_{40}H_{39}O_3$. Dieser Aether wird wie gewöhnlich dargestellt, indem in Holzgeist gelöste Arachinsäure mit Salzsäuregas behandelt wird; das Product wird zur Reinigung wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Der reine arachinsaure Methyläther bildet weisse perlmutterglänzende Krystallschuppen; sie lösen sich leicht in Alkohol oder Aether, und schmelzen bei 54° C.; die erkaltete Masse ist durchscheinend nadelförmig - krystallinisch. Der Aether lässt sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen (Caldwell).

Arachinsaures Natron, $NaO.C_{40}H_{39}O_3$, wird wie das Kalisalz dargestellt, und hat ganz die gleichen Eigenschaften.

Arachinsaures Silberoxyd: $AgO.C_{40}H_{39}O_3$. Das Salz wird auch durch Fällen von arachinsaurem Ammoniak mit essigsaurem Silberoxyd in alkoholischer Lösung erhalten; der Niederschlag ist ein amorphes, getrocknet dem Chlorsilber ähnliches Pulver, welches sich am Licht aber nur schwach färbt; es löst sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol, und krystallisirt in glänzenden Prismen, welche am Licht unveränderlich sind.

Arachinsaurer Strontian, $SrO.C_{40}H_{39}O_3$, ist dem Barytsalz ganz ähnlich; es löst sich aber viel leichter als dieses in Alkohol; beim Erkalten scheidet es sich dann als krystallinisches Pulver ab. *Fe.*

Arachis hypogaea L., eine zu den Leguminosen gehörende Pflanze, deren Frucht als Erdnuss (*Pistache de terre*) bezeichnet wird. Die kleine, meist am Boden liegende, oder an fremden Gegenständen wie die bohnenartigen Pflanzen sich in die Höhe rankende Pflanze ist in Indien, auf den Küsten von Süd-Afrika und in Süd-Amerika einheimisch, und wird schon seit Ende des vorigen Jahrhunderts in den südlichen Staaten von Nord-Amerika, dann in Italien, Spanien und dem südlichen Frankreich angebaut. Die blüthentragenden Stengel zeigen von Beginn der Fruchtbildung an die Neigung in den Boden zu dringen, und diejenigen Blüthen, welche nach dem Abblühen nicht unter den Boden gelangen, setzen gar keine Frucht an, oder diese wird wenigstens nicht reif. Beim Anbau der Pflanze ist daher die Hauptaufgabe, alle abgeblühten Stengel mit Erde zu bedecken, damit hier sich die Früchte bilden; während im wilden Zustande die Pflanze nur 5 oder 6 Schoten trägt, bringt die cultivirte Pflanze eine ungleich grössere Anzahl hervor. Die 1 bis $1^1/_2$ Zoll langen Schoten enthalten 1 bis 3 länglichrunde Samen, die eine sehr dünne feinaderige runzelige braune Oberhaut haben, im Inneren aber ganz weiss sind. Diese Früchte haben im gerösteten Zustande einen den gerösteten Mandeln ähnlichen Geschmack; sie sind wegen der Art ihres Vorkommens Erdnüsse genannt, zeichnen sich durch ihren grossen Gehalt an Oel aus, nach Debuc enthalten sie etwa die Hälfte ihres Gewichts davon.

Das Erdnussöl (*Huile d'arachide, H. de pistache de terre*) wird durch Auspressen der Frucht gewonnen; durch kaltes Pressen gewonnen, ist es kaum gefärbt, ohne allen Geruch, und hat einen schwachen angenehmen, an den unserer grünen Bohnen erinnernden Geschmack; warm ausgepresst, ist es gefärbt und hat einen unangenehmen Geruch und Geschmack. Das kalt gepresste Oel kann daher statt Olivenöl selbst zu Speisen verwendet werden, nur soll es leichter ranzig werden; es hat bei 50° C. ein specif. Gewicht = 0,916; es erstarrt bei — 3° C.; bei — 7° C. wird es fest. Lässt man es bei + 8° C. einige Zeit ste-

Digitized by Google

hen, so scheidet sich ein stearinartiges Fett ab. Es löst sich nur wenig in Alkohol, leichter in Aether und in ätherischen Oelen. Es lässt sich nur langsam verseifen, und giebt eine weisse und geruchlose harte vorzügliche Natronseife, die seit mehreren Jahren in Frankreich, zum Theil auch in Deutschland in grösserer Menge dargestellt wird; das Oel dazu kommt nach Deutschland hauptsächlich über England aus Ostindien, in geringeren Sorten aus Afrika. Aus dieser Seife sind zwei eigenthümliche Fettsäuren abgeschieden, die der Stearinsäure ähnliche Arachinsäure, $HO . C_{40}H_{39}O_3$, und die an die Oelsäure sich anreihende Hypogäsäure, $HO . C_{32}H_{29}O_3$ (s. d. Art.); ausserdem Palmitinsäure [1]) in grösserer Menge; Stearinsäure scheint nicht darin enthalten zu sein. Darnach besteht das Oel aus Arachin, Palmitin und Hypogäin (Caldwell). *Fe.*

Arachyl ist als Radical in der Arachinsäure angenommen, seine Formel ist $C_{40}H_{39}O_2$.

Aräometer (von ἀραιός, locker, dünne, und μέτρον, Maass), Hydrometer, Gravimeter, Senkwage (*Hygrobaroscopium; Baryllion; Aréomètre; Pèse-liqueur*). Ein Instrument, das man frei auf Flüssigkeiten schwimmen lässt, um damit das specifische Gewicht sowohl dieser als auch fester Körper zu bestimmen.

Das specifische Gewicht der Körper, seien sie starr oder flüssig, von gleicher Art und verschiedener Temperatur, oder von verschiedener Art und gleicher Temperatur, lässt sich im Allgemeinen auf zweierlei Weise ermitteln. Nach der einen nimmt man gleiche Gewichte von den Körpern und misst die Volume, nach der anderen nimmt man gleiche Volume und bestimmt die Gewichte. Die Volume bei gleichen Gewichten sind den specifischen Gewichten umgekehrt, und die Gewichte bei gleichen Volumen denselben geradezu proportional.

Um demnach die specifischen Gewichte zweier Flüssigkeiten zu finden, braucht man nur entweder zwei gleiche Gewichtsmengen von ihnen folgweise in ein thermometerartig gestaltetes, nach Volumtheilen graduirtes Gefäss zu giessen und die darin von ihnen eingenommenen Volume an der Scale abzulesen, oder dies Gefäss successiv mit beiden ganz zu füllen und die dazu erforderlichen Mengen zu wägen. Das umgekehrte Verhältniss der Volume im ersten Falle, oder das directe Verhältniss der Gewichte im zweiten, ist dann das specifische Gewicht der einen Flüssigkeit gegen das zur Einheit angenommene der anderen.

Beide Methoden lassen sich indess noch in einer anderen Form anwenden. Statt nämlich die Flüssigkeiten in einen thermometerartig gestalteten Hohlkörper zu bringen und nachher ihr Volumen oder Gewicht auf oben angedeutete Weise zu bestimmen, kann man umgekehrt einen eben so gestalteten Körper auf den Flüssigkeiten schwimmen lassen, und beobachten, entweder wie tief er darin einsinkt, oder wie stark er belastet werden muss, um stets bis zu einem und demselben Punkte einzusinken. Das erste Verfahren entspricht dem Messen der Volume bei gleichen Gewichten, das zweite dem Wägen der Gewichtsmengen bei gleichen Volumen.

Dass diese beiden letzteren Methoden nur in der Form, nicht im Wesen, von den beiden ersten verschieden sind, ist leicht zu ersehen.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 97.

Digitized by Google

Was nämlich die erste derselben betrifft, so ist klar, dass ein schwimmender Körper so tief in die Flüssigkeit einsinken muss, bis der eingetauchte Theil desselben ein Volumen der Flüssigkeit verdrängt hat, welches eben soviel wiegt, als er selbst, der Körper im Ganzen. Je specifisch leichter die Flüssigkeit ist, desto tiefer wird der Körper einsinken, weil in demselben Maasse das Volumen der Flüssigkeit, welches an Gewicht dem schwimmenden Körper gleichkommt, grösser sein muss. Derjenige Theil des festen Körpers also, der beim Schwimmen auf Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewicht in diese eingetaucht ist, kommt in Grösse genau den Volumen gleich, welche dieselben Flüssigkeiten in einem Gefässe, inwendig von gleicher Gestalt und Grösse mit der äusseren Begrenzung des schwimmenden Körpers, einnehmen würden, wenn man sie in Quantitäten, die an Gewicht jenem Körper gleich sind, successiv in diese Gefässe einfüllte. Bei einem schwimmenden Körper ist demnach der eingetauchte Theil dem specifischen Gewichte der Flüssigkeit umgekehrt proportional.

Analog verhält es sich mit der zweiten Methode. Belastet man einen schwimmenden Körper verschiedentlich, so dass der eingetauchte Theil desselben in Flüssigkeiten von ungleichem specifischen Gewichte eine gleiche Grösse behält, so ist dieser eingetauchte Theil das unveränderliche Volumen, welches die verschiedenen Flüssigkeiten einnehmen müssen, um soviel zu wiegen, als zusammen der schwimmende Körper und seine Belastung. Das vereinte Gewicht dieser beiden letzteren ist also das Gewicht der Flüssigkeiten bei gleichem Volumen, d. h. das specifische Gewicht derselben.

Das Werkzeug zur Ausführung dieser beiden letzteren Methoden heisst nun Aräometer. Es wird hohl aus Glas oder Blech verfertigt und hat im Allgemeinen die Gestalt eines Thermometers, besteht nämlich aus einem kugel- oder cylinderförmigen Gefässe mit daransitzendem langen Halse von cylindrischer oder parallelepipedischer Gestalt. Es wird im Inneren nach unten zu so beschwert, dass es mit seinem Gefässe ganz, und mit dem Halse zum Theil in die Flüssigkeit einsinkt und selbst bei den geringsten Graden von Einsenkungen genau senkrecht schwimmt, wozu erforderlich ist, dass der Schwerpunkt des Ganzen immer unter dem Mittelpunkte des eingetauchten Theiles liegt. Den beiden Methoden der Dichtigkeitsbestimmung entsprechend, hat das Aräometer auch zweierlei Einrichtung. Ist es für die erste bestimmt, so besitzt es auf dem Halse eine Scale; soll es dagegen für die zweite gebraucht werden, so hat der Hals nur eine einzige Marke, und trägt dafür oben einen Teller zur Auflegung von Gewichten.

Das Aräometer der ersten Art wird Aräometer mit Scale genannt, und könnte auch zweckmässig das Volumen-Aräometer heissen; das der letzten Art führt den Namen Aräometer mit Gewichten oder besser Gewichts-Aräometer.

I. Aräometer mit Scale.

Der wichtigste Theil an einem Aräometer dieser Art ist die Scale. Die Theile der Scale geben entweder die specifischen Gewichte der Flüssigkeit unmittelbar an, oder sie geben willkürlich gewählte Grade an. Sollen im ersten Falle die specifischen Gewichte für die einzelnen Theile um gleiche Differenzen zunehmen, so müssen die Theile der Scale ungleich werden. Die genauere und leichtere Theilung der Scale

Digitized by Google

in gleich grosse Theile giebt diesen den Vorzug, da es überdies ganz gleichgültig ist, ob die Angaben des Aräometers um gleiche Differenzen in den specifischen Gewichten fortschreiten oder nicht. Wir übergehen daher hier die Construction einer Scale der letzteren Art, mit Ausnahme einer Construction derselben von G. G. Schmidt [1]), und setzen in dem Folgenden überall voraus, dass die Scale in gleich grosse Theile getheilt werden soll.

Was für eine dieser Scalen man auch wählen mag, so ist es zweckmässig, dass der Hals des Instruments, sei er sonst cylindrisch oder parallelepipedisch gestaltet, überall einen gleich grossen Querschnitt habe. Es ist dies zwar kein unumgängliches Erforderniss, allein die Nichterfüllung desselben würde doch die Anfertigung der Scale unnöthigerweise mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpfen. Bei jeder Aräometerscale müssen nämlich die Abtheilungen oder Grade gewisse Bruchwerthe vom Volumen des ganzen Instrumentes vorstellen. Hat der Hals des Instruments genau die Form eines Cylinders oder Parallelepipedums, so sind diese Volumstücke genau ihren Längen proportional, und es können also letztere für erstere genommen werden; hat der Hals aber eine unregelmässige Gestalt, so müssten die, gleichen Volumstücken von ihm entsprechenden, Längen entweder durch eigends angestellte Versuche ermittelt, oder nach den an vielen Punkten des Halses ausgemessenen Querdimensionen berechnet werden, wovon das Eine eben so schwierig und mit Genauigkeit nicht auszuführen wäre, als das Andere.

Vorausgesetzt nun, dass der Hals des Instruments genau cylindrisch oder parallelepipedisch sei, so lässt sich die Aräometerscale auf zweierlei Weise entwerfen.

Nach der ersten braucht man nur einen festen Punkt, den Punkt nämlich, bis zu welchem es in eine Flüssigkeit von bekanntem specifischen Gewicht einsinkt; allein es muss dann auch das Volumverhältniss des Halses zu dem bei jenem Punkte eingetauchten Theile des Instruments gegeben sein. Kennt man Beides, so lässt sich die erforderliche Grösse der Grade durch Rechnung finden.

Nach der zweiten Methode sind zwei feste Punkte erforderlich, die Punkte, bis zu welchen das Instrument in zwei Flüssigkeiten von verschiedenem und bekanntem specifischen Gewichte einsinkt. Bei dieser Methode braucht man nicht die Dimensionen des Instruments zu kennen, und sie ist daher, weil letztere immer schwer mit völliger Sicherheit zu ermitteln sind, nicht bloss die genaueste, sondern auch die bequemste. Sie allein wird auch wirklich angewandt.

Zur Anfertigung der Scale nach dieser Methode bedarf es weiter nichts, als die Strecke zwischen den beiden festen Punkten auf dem Halse in die verlangte Anzahl gleich grosser Theile zu theilen.

Man kann die Aräometerscale geometrisch so construiren, dass die einzelnen Scalentheile gleichen Unterschieden in den specifischen Gewichten entsprechen. Die dazu erforderlichen Data sind zwei durch Erfahrung bestimmte Punkte, die specifischen Gewichte, welchen sie entsprechen, und der Unterschied im specifischen Gewicht, welchen ein Grad angeben soll. Gesetzt, jene specifischen Gewichte seien 1,0 und 1,6, dieser Unterschied betrage 0,1. Das Verfahren ist dann fol-

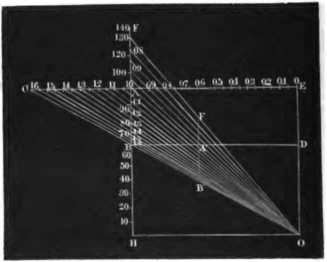
---

[1]) Gren's Journ. d. Phys. Bd. III. S. 364.

Digitized by Google

gendes. Man ziehe eine senkrechte Linie BA, welche an Länge gleich ist dem gegenseitigen Abstande der beiden Normalpunkte oder, wenn diese an den Enden der Scale liegen sollen, der Länge der Scale selbst Fig. 1). Winkelrecht gegen diese Linie ziehe man durch A die Linie

Fig. 1.



CE und trage auf diese eine willkürliche Länge, welche den Unte schied 0,1 vorstellt, von A aus nach beiden Seiten hin auf, bis ma den Punkt A mit 1,0 bezeichnend, einerseits bis 1,6 und andererse bis 0,0 gekommen ist, wie es die Figur zeigt. Von dem Punkte E fäl man eine Senkrechte und durch die Punkte C und B lege man ei andere Gerade. Diese werden sich im Punkte O schneiden. Von di sem Punkte O ziehe man nun auch Gerade nach den Punkten 1, 1,4 . . . . 1,1, 1,0. Die Durchschnittspunkte dieser Linien mit d Linie AB geben die Theilstriche der Scale, welche den specifisch Gewichten 1,6, 1,5 . . . 1,1, 1,0 entsprechen, wie man aus der Fig ersieht, wo die Zahlen sogleich daneben gesetzt sind. Statt die schr gen Linien aus dem Punkte O zu ziehen, kann man sie auch von d Durchschnittspunkten ziehen, welche sie mit einer mit AE parallel Linie BD bilden. Nachdem man diese Linie gezogen hat, trägt m auf sie, von B nach D hin, Theile auf, welche sich zur Länge 0,1 ve halten, wie 1,0 : 1,6; und aus den so bestimmten Punkten zieht m nach den entsprechenden Punkten von CE die schrägen Linien.

Die eben auseinandergesetzte Construction stammt von G. Schmidt. Sie kann, wie leicht zu erachten, auch über die durch V suche bestimmten Punkte ausgedehnt werden; und wenn man mehre Aräometer zu graduiren hat, deren Grade demselben constanten Unt schiede in den specifischen Gewichten entsprechen sollen, deren Dime sionen aber verschieden sind, so dass die festen Punkte auf dem Hal verschiedene Abstände von einander besitzen, so findet man die Sc dieser Instrumente, wenn man in dem Linienfächer CAO parallel r

Digitized by Google

AB eine Linie, z. B. $A' B'$, zieht, in solchem Abstande von AB, dass die Länge derselben dem gegenseitigen Abstande jener festen Punkte gleich ist. Wäre dieser Abstand grösser als AB, so müsste $A' B'$ links von AB gezogen, und demnach der Linienfächer oberhalb CE erweitert werden. Hierdurch hat die Construction einen bedeutenden Vortheil vor der Rechnung voraus.

Ueberhaupt ist diese Construction ganz allgemein, denn sowie sie Scalen für gleiche Unterschiede im specifischen Gewichte liefert, so kann man auch Scalen für ungleiche Unterschiede der Art nach ihr entwerfen. Wollte man z. B. die Alkoholometerscale (Bd. I, S. 523) nach ihr construiren, so brauchte man nur die Linie EC vorläufig in 9991 gleiche Theile zu theilen, 0 bei E, 7939 bei A und 9991 bei C zu setzen. Von A nach C hätte man dann auf dieser gleichförmigen Theilung die den Alkoholprocenten entsprechenden specifischen Gewichte zu bezeichnen, dann in A die der Scale an Länge gleiche Linie AB zu errichten, das Perpendikel EO zu ziehen, O zu bestimmen, und den Linienfächer zu ziehen, welcher AB in die verlangten Theile theilt.

Es giebt noch eine dritte, und zwar rein experimentelle Methode zur Graduirung des Aräometers, darauf beruhend, dass es, wenn man sein Gewicht verändert, in einer und derselben Flüssigkeit aller Grade von Einsenkung fähig ist, welche es bei unverändertem Gewicht in Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewicht darbietet. Lässt man es demnach auf einer Flüssigkeit von bekanntem specifischen Gewicht, z. B. auf Wasser, schwimmen, und bezeichnet den Punkt seines Eintauchens, so kann man durch zweckmässige Veränderung seines Gewichts alle übrigen Punkte der Scale auffinden. Das Princip dieser Methode ist leicht einzusehen. Bei unverändertem Gewicht des Instruments verhalten sich die Volume seines eingetauchten Theils umgekehrt wie die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten. Sind diese Gewichte z. B. 1, $^{101}/_{100}$, $^{102}/_{100}$, $^{103}/_{100}$, $^{104}/_{100}$ u. s. w., so sind die eingetauchten Volume: 1, $^{100}/_{101}$, $^{100}/_{102}$, $^{100}/_{103}$, $^{100}/_{104}$ u. s. w. Wird dagegen das Gewicht des Instruments verändert, ohne dass sonst eine Aenderung mit ihm vorgenommen wird, und bleibt das specifische Gewicht der Flüssigkeit dasselbe, so verhalten sich die Volume des eingetauchten Theils wie die Gewichte des Instruments. Sollen also die eingetauchten Volume 1, $^{100}/_{101}$, $^{100}/_{102}$, $^{100}/_{103}$, $^{100}/_{104}$ u. s. w. sein, so müssen offenbar auch dem Gewichte des Instruments diese Werthe gegeben werden. Lässt man demnach das Instrument auf der Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1 schwimmen, vermindert nun sein ursprüngliches Gewicht, das bekannt sein muss, in den Verhältnissen $^{100}/_{101}$, $^{100}/_{102}$, $^{100}/_{103}$, $^{100}/_{104}$ u. s. w., und bezeichnet die Punkte seines jedesmaligen Eintauchens, so erhält man die Punkte der Scale, welche bei ursprünglichem Gewicht des Instruments den Flüssigkeiten von den specifischen Gewichten $^{101}/_{100}$, $^{102}/_{100}$, $^{103}/_{100}$, $^{104}/_{100}$ u. s. w. entsprechen. Wäre das ursprüngliche Gewicht des Aräometers 40, so müsste es folgweise gebracht werden auf 39,60, 39,21, 38,83 u. s. w. Diese Gewichts**verminderung**, welche natürlich erfordert wird, wenn man von der leichteren zur schwereren Flüssigkeit übergeht, ist zweckmässiger, als die Gewichts**vermehrung**, welche beim umgekehrten Gange erforderlich sein würde. Die Gewichtsverminderung geschieht nämlich mit Leichtigkeit und Genauigkeit dadurch, dass man das Aräometer, während es im Wasser schwimmt, durch ein Haar an eine em-

Digitized by Google

pfindliche Wage hängt, in deren andere Schale man nur die erforderlichen Gewichte zu legen braucht.

Auf dieselbe Weise kann man ein bereits graduirtes Aräometer auf seine Richtigkeit prüfen, und dazu vor Allem möchte sich diese Methode den Physikern und Chemikern empfehlen.

Eine vierte rein empirische Graduirungsmethode endlich bestände darin, dass man das Aräometer successiv in Flüssigkeiten schwimmen liesse, deren specifische Gewichte bekannt wären und alle die Stufen umfassten, welche seine Scale angeben soll. Diese Methode hat den Vortheil, dass der Hals des Instruments nicht genau cylindrisch oder parallelepipedisch zu sein braucht, wie bei den drei vorhergehenden Methoden; aber sie von Grad zu Grad auszuführen, würde höchst beschwerlich sein. In der Praxis, wo man oft diese Methode anwendet, begnügt man sich daher, nur einige Punkte, vier oder sechs, auf diese Weise zu bestimmen, und dann die Zwischenräume in gleich grosse Theile zu theilen, wodurch denn freilich der eigenthümliche Vortheil dieser Methode meistens wiederum aufgewogen wird.

Bei der wirklichen Construction eines Aräometers nach einer dieser Methoden untersucht man zuerst, ob das Instrument in der leichtesten Flüssigkeit, für welche es gebraucht werden soll, noch nicht ganz einsinkt, sondern nur bis nahe an das Ende des Halses; sinkt es soweit nicht ein, so beschwert man das Instrument in dem unteren Theile mit Quecksilber wenn es von Glas ist, mit Schrot wenn von Metall, was zugleich den Zweck hat, dasselbe beim Schwimmen aufrecht zu erhalten, was selbst auf der schwersten Flüssigkeit, für welche das Aräometer gebraucht werden soll, noch der Fall sein muss. Dann bringt man bei gläsernen Instrumenten in den noch offenen Hals eine provisorische Scale, welche in beliebige, nicht zu grosse gleiche Theile getheilt ist, und bemerkt sich, bis zu welchem Punkte dieser Scale das Aräometer in einer leichten Flüssigkeit einsinkt, und bis zu welchem in einer möglichst schweren. Den Abstand dieser Punkte trägt man auf einen mit der provisorischen Scale gleich schweren Papierstreifen, und theilt ihn in die gewünschte Anzahl gleicher Theile ein, und setzt die Bezeichnung bei. Dann ist die Scale fertig und wird nun statt der provisorischen Scale in den Hals des Aräometers gebracht, und dort so verschoben, dass der eine der Fundamentalpunkte wieder den Einsenkungspunkt des Aräometers in der entsprechenden Flüssigkeit angiebt.

Sollen bei der Theilung die specifischen Gewichte der Flüssigkeit angegeben werden, so hat man die specifischen Gewichte der beiden gebrauchten Flüssigkeiten zu bestimmen; diese seien s_1 und s_2. Hat man dann den Abstand der Einsenkungspunkte in diesen beiden Flüssigkeiten in N gleiche Theile getheilt, und diese von dem Einsenkungspunkt in der Flüssigkeit s_1 an gezählt, so ist das specifische Gewicht s einer Flüssigkeit, in welche dieses Aräometer bis zum Theilstriche n einsinkt,

$$s = \frac{s_1\, s_2\, N}{(s_1 - s_2)\, n + s_2\, N}.$$

Ist nämlich V das Volumen des Aräometers bis zum Theilstrich zu dem es in der Flüssigkeit s_1 einsinkt; v das Volumen des Halses zwischen je zwei Theilstrichen, so hat man für das immer gleiche Gewicht des Instrumentes, wenn ein Volumtheil 1 wiegt,

Digitized by Google

$$V s_1 = (V + N v) s_2 = (V + n v) s,$$

woraus man findet

$$\frac{s_1 - s_2}{s_1 - s} = \frac{N s_2}{n s} \text{ und } s \text{ wie oben.}$$

Gewöhnlich nimmt man für die eine der beiden Flüssigkeiten Wasser, für welches das specifische Gewicht 1 ist. Damit hat man für leichtere Flüssigkeiten als Wasser

$$s = \frac{s_2 N}{(1 - s_2) n + s_2 N},$$

und für schwerere als Wasser

$$s = \frac{s_2 N}{s_2 N - (s_2 - 1) n}.$$

Hat man z. B. den Abstand, welchen man in Wasser und Weingeist von dem specifischen Gewicht 0,800 gefunden hat in 36 gleiche Theile getheilt, so hat man für dieses Aräometer das specifische Gewicht

$$s = \frac{0{,}800 \,.\, 36}{0{,}200 \,.\, n + 0{,}800 \,.\, 36} = \frac{144}{144 + n},$$

was dem holländischen Aräometer entsprechen würde.

Hat man dagegen den in Wasser und Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,850 gefundenen Abstand in 100 gleiche Theile getheilt, so ist das dem Theilstriche n, vom Wassereinsenkungspunkte an gezählt, entsprechende specifische Gewicht

$$s = \frac{1{,}850 \,.\, 100}{1{,}850 \,.\, 100 - 0{,}850\, n} = \frac{117{,}6}{117{,}6 - n}.$$

Die nach diesen Formeln berechneten specifischen Gewichte setzt man dann entweder unmittelbar auf die Scale, oder man zählt die Theile nur, wo dann die Formel oder eine darnach berechnete Tafel die specifischen Gewichte giebt.

Bei dem Vorhergehenden ist vorausgesetzt, dass die Temperatur immer dieselbe war, und auch nur für diese Temperatur giebt die entwickelte Formel das specifische Gewicht, weshalb gewöhnlich die Temperatur, für welche das Instrument eingerichtet ist, auf der Scale bemerkt wird. Steigt nun die Temperatur um t^0 über diese Temperatur, so wird das Volumen des Aräometers aus V, jetzt $V(1 + \alpha t)$, wo α die cubische Ausdehnung des Stoffes des Aräometers für einen Grad Temperaturerhöhung ist; und wenn bei der Normaltemperatur in einer Flüssigkeit vom specifischen Gewichte s das Volumen V eingesunken ist, so wird jetzt das Aräometer bis zu demselben Theilstrich in einer Flüssigkeit einsinken, welche das specifische Gewicht

$$s_1 = \frac{s}{1 + \alpha t}$$

hat. Für ein Glasaräometer und 100theilige Temperaturgrade ist α ungefähr 0,000024, so dass also diese Correction für einige Grade über oder unter der Normaltemperatur ohne alle Bedeutung ist; viel wichtiger ist, dass durch die Temperaturänderung das specifische Gewicht der Flüssigkeit selbst sich geändert, dass man also jetzt bei demselben specifischen Gewicht eine andere Flüssigkeit als bei der Normaltemperatur hat. Soll also die Untersuchung des specifischen Gewichtes

Digitized by Google

dazu dienen, eine Flüssigkeit von einem bestimmten Gehalt zu erha ten, so wird man dazu die Normaltemperatur herstellen müssen.

Wenn eine Aräometerscale einigermaassen Genauigkeit gewähre soll, so dürfen ihre Grade natürlich nicht zu klein sein. Bei sehr b trächtlicher Grösse der Grade würde aber eine Scale, wenn sie zuglei einen bedeutenden Umfang in ihren Angaben haben soll, sehr lang g nommen werden müssen, und dies würde nicht nur dem ganzen Instr ment eine unförmliche Grösse und einen hohen Grad von Verletzba keit ertheilen, sondern auch den Nachtheil herbeiführen, dass sein G brauch eine unverhältnissmässige Menge von der zu prüfenden Flüssi keit erforderte und sein Hals noch schwieriger, als bei kleineren Lä gen, genau von der Form eines Cylinders oder Parallelepipedums e halten werden könnte. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, d. h. u mit Instrumenten von mässigen Dimensionen einen bedeutenden Gra von Genauigkeit zu erlangen, hat man zwei Wege eingeschlagen.

Der eine derselben ist sehr einfach. Man bringt nur wenig Gra auf die Scale und vertheilt den Umfang von specifischen Gewichte welche zu prüfen sind, auf mehrere Instrumente.

Der andere besteht darin, dass man das Gewicht des Instrumen veränderlich macht und ihm für jeden besonderen Werth desselben ei besondere Scale giebt.

Bringt man eine Aenderung in dem Gewichte des Aräometers a so sei neben den obigen Bezeichnungen s_1' das specifische Gewicht d Flüssigkeit, in welcher das Aräometer so tief einsinkt, als vor Aend rung des Gewichtes in einer Flüssigkeit vom specifischen Gewicht s_1 und s' das specifische Gewicht, das nun dem $n$ten Theilstriche entspric dem vor der Aenderung das specifische Gewicht s entsprach. Da hat man

$$Vs_1' = (V + nv)\,s'$$

und

$$Vs_1 = (V + nv)\,s,$$

woraus

$$s' = \frac{s_1'}{s_1}\,.\,s$$

sich ergiebt, oder wenn $s_1 = 1$ ist

$$s' = s_1'\,.\,s.$$

Hätte man z. B. ein Aräometer, das im Wasser bis 0 eintaucht, u nun so beschwert wird, dass es in einer Flüssigkeit vom specifisch Gewicht 1,200 wieder bis 0 einsinkt, so hat man das specifische G wicht, das es bei n Grad in dem beschwerten Zustande angiebt,

$$s' = 1{,}200\,.\,s,$$

wenn s das specifische Gewicht ist, das es in dem nicht beschwert Zustande bei n Grad angiebt. Die Gewichte des Aräometers in beid Zuständen verhalten sich wie $s_1' : s_1$, also im letzten Beispiele w 12 : 10 oder wie 6 : 5.

Die Scalen-Aräometer von veränderlichem Gewicht machen d Uebergang zu den eigentlichen Gewichts-Aräometern, und nähern si ihnen desto mehr, je weniger Theilstriche ihre Scale enthält und j mehr ihr Gewicht abgeändert wird. Man hat sie daher ganz passen gemischte Aräometer genannt.

Digitized by Google

Das Vorstehende umfasst die gesammte Theorie der Aräometerscale.

Liesse das Volum-Aräometer eine grössere Genauigkeit zu, als es wirklich der Fall ist, so würde es zweckmässig sein, die Scale ganz vom Instrument zu sondern, und sie neben diesem, an dem Gefässe, welches die zu prüfende Flüssigkeit enthält, auf einem senkrechten Stabe anzubringen. Mittelst eines an der Scale verschiebbaren horizontalen Arms, den man auf das obere Ende des Halses herabliesse, würde dann der Betrag der Einsenkung des Instruments in verschiedene Flüssigkeiten zu messen sein, wenn man von diesen immer so viel in das Gefäss gösse, dass sie einen von der Scale herabgehenden unverrückbaren Stift genau berührten. Aehnlicher Vorrichtungen haben sich Montigny [1]) und Deparcieux [2]) bedient, aber sie sind wegen ihrer Umständlichkeit nicht empfehlenswerth.

Arten des Volumen- oder Scalen-Aräometers. — Die grosse Zahl der wirklich ausgeführten oder bloss vorgeschlagenen Instrumente dieser Art zerfällt in zwei Classen; die erste umfasst die allgemeinen, die andere die besonderen Aräometer.

A. Allgemeine Aräometer heissen solche, die für Flüssigkeiten jeder Art bestimmt sind. Davon giebt es wieder zweierlei, mit theoretischer und mit empirischer Scale.

a) Aräometer mit theoretischer Scale, d. h. diejenigen, deren Grade gleich grossen Unterschieden im specifischen Gewicht entsprechen. Die Prüfung der Scalen kann nach der auf S. 169 beschriebenen dritten Methode geschehen. Diese Methode ist unter anderen von Bohnenberger [3]) angewandt.

Man könnte von diesem Aräometer wiederum zwei Arten unterscheiden, reine und gemischte, d. h. Instrumente von unveränderlichem und veränderlichem Gewicht; indess sind die letzteren nicht gebräuchlich.

Von den ersteren ist das älteste das von Brisson. Er verfertigte zwei solcher Instrumente, eins für specifische Gewichte von 1,000 bis 0,820, und das andere für die von 1,000 bis 1,900. Die Graduirung geschah, bei + 17,5° C., nach der auf Wägung beruhenden Methode (S. 169), die sehr mühsam ist. Daher wandte er sie auch nur auf jeden 10ten Grad an, und theilte die Zwischenräume in 10 gleiche Theile. Der Nullpunkt lag beim specifischen Gewicht 1000, d. h. dem des Wassers, und jeder Grad entsprach 0,001 Unterschied.

Aehnlich sind die Instrumente von Casbois, nur sind die Grade 0, 10, 20 . . . durch Eintauchung in Flüssigkeiten von den specifischen Gewichten 1,000; 1,000 ± 0,1; 1,000 ± 0,2 u. s. w. bestimmt.

In Deutschland hat G. G. Schmidt [4]) in Giessen zuerst richtige Aräometer zu verfertigen gelehrt. Neuerdings haben sich Barré d'Orleans und Delezennes mit der Theorie dieser Classe von Instrumenten beschäftigt, indess enthalten ihre Aufsätze [5]) über den bereits erschöpften Gegenstand jetzt nichts Bemerkenswerthes mehr.

Zu dieser Classe gehört auch Meissner's allgemeines Aräo-

---

[1]) Mém. de l'acad., 1768, p. 435. — [2]) Prony's Architect. hydrauliq. T. I, § 614 — 627. — [3]) Tübinger Blätter, Bd. II, S. 257. — [4]) Gren's N. Journ. d. Phys. 1796, Bd. III, S. 117. — [5]) Journ. de phys. T. LVII, p. 483 et T. XCIV, p. 204.

Digitized by Google

meter für Flüssigkeiten von 1,0 bis 0,7 und von 1,0 bis 2,0 spec Gewicht. Man findet sie beschrieben in dessen Werk: Die Aräom trie in ihrer Anwendung auf Chemie und Technik. Wie 1816.

b) Aräometer mit empirischer oder gleichförmig g theilter Scale. Hierher gehört die zum Ueberfluss grosse Zahl v ganz willkürlich eingerichteten Instrumenten, deren nähere Kenntni eigentlich nur nothwendig ist, weil sie einmal im Gebrauch sind. M kann von ihnen wiederum zweierlei unterscheiden, reine und g mischte Volums-Aräometer, je nachdem ihr Gewicht beständig od veränderlich ist.

α) Aräometer von beständigem Gewicht mit gleichfö miger Scale. Die Instrumente dieser Art sind die ältesten; sie füh ten bei den Griechen den Namen Baryllion. Gewöhnlich wird H pathia († 415 unserer Zeitrechnung zu Alexandrien), die Lehrerin d Synesios von Cyrene, Bischofs von Ptolemais, als die Erfinderin ders ben genannt; es ist indess erwiesen, dass schon Archimedes († 2 vor unserer Zeitrechnung) dieselben gebraucht hat [1]). Unter den neu ren sind die von Baumé und Cartier, sowie das holländisch ferner die von Richter, Beck, Twaddle und das Volumeter v Gay-Lussac am bekanntesten.

Baumé verfertigte zwei solcher Aräometer, eins für leichtere u eins für schwerere Flüssigkeiten. Für das erste gaben die Fund mentalpunkte reines Wasser und eine Lösung von 1 Thl. Kochsalz 9 Thln. Wasser. Den Abstand zwischen beiden theilte er in 10 gleic Theile, bezeichnete den untersten mit 0, den obersten (dem specifisch Gewicht des Wassers entsprechenden) mit 10, und trug nun noch solcher Theile auf das obere Ende der Scale. Für das zweite b stimmte er die Fundamentalpunkte durch reines Wasser und eine L sung von 15 Thln. trockenen Kochsalzes in 85 Thln. Wasser, theil den Abstand in 15 gleiche Theile, und trug noch 70 solcher Thei auf das untere Ende der Scale. Die Temperatur dabei war die mittle der Luft ohne nähere Bestimmung.

Die ausgebreitete Anwendung des Baumé'schen Aräometers h eine oftmalige Untersuchung seiner Scale veranlasst. Man brauch dazu eigentlich nur die specifischen Gewichte der angegebenen zw Kochsalzlösungen zu kennen, und könnte dann das Uebrige durch Rec nung finden. Man hat indess vorgezogen, die Werthe der Grade fertigen Instrumenten durch Versuche (mittelst der Methode der W gung S. 169) zu ermitteln. Solche Prüfungen haben unter Ander vorgenommen Delezennes [2]), Francoeur [3]), Bohnenberger [4]) u Gilpin [5]). Die Resultate derselben sind in den weiterhin folgend Tafeln neben einander gestellt. Sie sind nicht zusammengezogen, durch ihre Abweichungen zu zeigen, welche Verschiedenheiten bei d einzelnen Instrumenten vorkommen und wie gross also der Grad ihr Zuverlässigkeit ist, wiewohl ein Theil der Abweichungen auch auf Rec nung der Prüfungen kommen mag.

---

[1]) Gilb. Annal. Bd. VI, S. 125. — [2]) Journ. de phys. T. XCIV, p. 204.
[3]) Diction. technolog. art. aréomètre. — [4]) Tüb. Blätt. Bd. II, S. 457. — [5]) Ann ...m. T. XXIII, p. 185.

Digitized by Google

Die Bestimmungen von Gilpin geben sehr nahe die Formel

$$s = \frac{144}{144 - n} \qquad (1)$$

wo n die Zahl der Grade B und s das hierzu gehörende specifische Gewicht ist. Für Flüssigkeiten leichter als Wasser, hat man dann das specifische Gewicht

$$s = \frac{144}{134 + n}. \qquad (2)$$

Die Baumé'schen Aräometer werden jetzt gewöhnlich so eingerichtet, dass sie bei der auf ihnen angegebenen Temperatur diesen Formeln entsprechen.

Das holländische Aräometer, d. h. das, welches die *Pharmacopoea batava* eingeführt, entspricht für schwerere Flüssigkeiten der Formel (1) und fällt also hier ganz mit dem neueren Baumé'schen Aräometer zusammen. Für Flüssigkeiten leichter als Wasser, sind seine Grade immer um 10 niedriger als die des neueren Baumé'schen mit der Formel (2). Die nachfolgende Tafel enthält die Angaben der Formeln (1) und (2).

Cartier, ein Goldarbeiter, den Baumé zur Anfertigung seiner Aräometer gebraucht hatte, glaubte diese zu verbessern, indem er die Grade so vergrösserte, dass 15 derselben gleich 16 der ursprünglichen wurden. Ueberdies legte er, vielleicht mehr zufällig als absichtlich, die ganze Scale etwas tiefer, so dass auf derselben der Punkt $10^3/_4$ oder 11 dem Punkte 10 der Baumé'schen Scale oder dem specifischen Gewichte des Wassers entsprach. Das Cartier'sche Aräometer ist also mit noch mehr Unrecht, als das Baumé'sche, zu seinem grossen Rufe gekommen. Francoeur giebt für das specifische Gewicht s' das den Graden (n) desselben entspricht, die Gleichung:

$$s' = \frac{136{,}8}{126{,}1 + n}.$$

Nach demselben Mathematiker findet zwischen den Baumé'schen Graden (B) und den Cartier'schen (C) folgende Beziehung statt:

$$16\,C = 15\,B + 22.$$

Richter's allgemeines Aräometer, da es eine in gleiche Theile getheilte Scale besitzt, gehört ebenfalls hieher, wiewohl sein Urheber irrigerweise glaubte, die Grade desselben entsprächen gleichen Unterschieden im specifischen Gewicht [1]). Es hat kein Gefäss, sondern besteht bloss aus einer am unteren Ende durch Schrot oder Quecksilber beschwerten Glasröhre. Diese Einrichtung, die neuerdings Meissner (s. dessen Aräometrie) wieder hervorgesucht hat, ist aber, wenn man mindestens zwei Fundamentalpunkte durch Erfahrung bestimmt, wie es immer rathsam ist und auch Richter gethan hat, weder eine Vereinfachung zur Verfertigung des Instruments, noch sonst eine Verbesserung, hat im Gegentheil den Nachtheil, diesem eine unbequeme Länge zu geben. Richter's Aräometer, sowie mehrere ähnliche, sind kaum mehr im Gebrauch (nur noch das Alkoholometer s. Bd. I, S. 514), und daher hat eine Angabe über die Bedeutung ihrer Scalen gegenwärtig keinen Nutzen.

Das von Beck in Bern, nach Bentely's Vorschrift, gearbeitete

[1]) Ueber die neueren Gegenstände der Chemie, Bd. V, S. 51.

Digitized by Google

Aräometer hat seinen Nullpunkt beim specifischen Gewichte des Was sers (bei + 12,5° C.) = 1000, seinen 30sten Grad beim specifische Gewicht = 850. Zur Zurückführung der Grade auf specifisches Ge wicht ist dem Instrument eine Tafel beigegeben, berechnet nach de Formel

$$s' = \frac{1000.850.30}{850.30 \pm 150.(n)} = \frac{1000.170}{170 \pm n}.$$

Die Tafel selbst, nur 1,000 darin statt 1000 gesetzt, findet sic weiterhin in der Vergleichung [1].

Twaddle's Hydrometer ist ein in England übliches Arä meter für Flüssigkeiten schwerer als Wasser. Es besteht aus sechs ge sonderten Instrumenten, deren Scalen an einander schliessen und so zu sammen die specifischen Gewichte von 1000 bis 2000 umfassen. Nac einer Untersuchung von E. Dingler [2]) sind diese Instrumente so gra duirt, dass sie, wenn sie im Wasser schwimmend an einer Wage an gehängt und theilweise balancirt worden sind, durch gleiche Gewicht beschwert, um gleiche Grade einsinken. Es sind also, schliesst Ding ler, die Abtheilungen auf dem Stiel von gleichem Volumen, und folglic ist die Graduirung genau. Gleich darauf heisst es indess, dass, wen man das specifische Gewicht des Wassers bei + 16,2° C. = 1000 setzt diese Zahl für jeden Grad Twaddle um fünf Einheiten zunehme; un nach diesem Satz wird dann eine ausführliche Tafel berechnet, von de die nachstehende einen Auszug darstellt.

Grade Twaddle.	Specif. Gew.	Grade Twaddle.	Specif. Gew.	Grade Twaddle.	Specif. Gew.	Grade Twaddle.	Speci Gew.
0	1000	50	1250	100	1500	150	1750
10	1050	60	1300	110	1550	160	1800
20	1100	70	1350	120	1600	170	1850
30	1150	80	1400	130	1650	180	1900
40	1200	90	1450	140	1700	190	1950

Es ist jedoch zu bemerken, dass, wenn die Theilstriche gleich Volume vom Stiele abschneiden, die Grade nicht auch gleichen Unte schieden im specifischen Gewichte entsprechen können. Eins von be den muss fehlerhaft sein, entweder die experimentelle Bestimmung, od der daraus gezogene Schluss. In ermangelnder Gewissheit darüber i hier das Twaddle'sche Hydrometer unter die Instrumente mit gleic förmiger Theilung gesetzt.

Das Volumeter von Gay-Lussac nach der ersten der S. 16 erwähnten Methoden graduirt. Der Nullpunkt ist mit 100 bezeichne d. h. das Volumen des eingetauchten Theils, wenn das Instrument a reinem Wasser schwimmt, das zu 100 angenommen, und jeder Scale theil gleich einem Hundertel dieses Volumens gemacht. Für Flüssigke ten schwerer als Wasser ist nämlich das Instrument, nach Bestimmung d

---

[1]) Trommsdorff's Journ. d. Pharm. Bd. IX, St. 1, S. 17. — [2]) Polytechn. Jour Bd. LXII, S. 329.

Digitized by Google

Nullpunktes. in eine Salzlösung vom specif. Gewicht $= 1,333 = \frac{100}{75}$, für leichtere in Weingeist vom specif. Gewicht $= 0,800 = \frac{100}{125}$ eingetaucht; dann sind die Eintauchungspunkte respective mit 75 und 125 bezeichnet und ihre Abstände vom Nullpunkte in 25 Theile getheilt worden. Die Scale giebt also unmittelbar die specifischen Volume von Flüssigkeiten, d. h. die Volume, welche dieselben bei gleichem Gewicht einnehmen; da nun diese Volume sich umgekehrt wie die specifischen Gewichte, d. h. die Gewichte bei gleichem Volumen, verhalten, so findet man dies aus den Angaben des Instruments, wenn man 100 durch die Zahl der Grade am Eintauchungspunkt dividirt. Um sich die jedesmalige Rechnung zu ersparen, dient folgende Tafel (s. S. 178).

Wenn man, bei der Frage nach der Dichtigkeit von Flüssigkeiten, gewohnt wäre, dieselbe in specifischen Volumen, statt in specifischen Gewichten, anzugeben, so würde das Volumeter ohne Widerrede das zweckmässigste Instrument sein; da man nun aber einmal nach den specifischen Gewichten fragt, und diese durch das Volumeter nicht anders als mittelst einer Rechnung oder Construction gefunden werden können, so hat das Instrument in der That keinen anderen Vorzug vor irgend einem der S. 174 u. ff. beschriebenen Aräometer mit gleichförmiger Scale, sobald nur auf derselben zwei Punkte wohlbestimmt worden, als dass sich das specifische Gewicht schnell aus den Graden berechnen lässt.

Eine gleichförmige Scale gewährt, wie schon S. 167 bemerkt, eine grössere Sicherheit; da indess die aräometrischen Messungen immer nur eine mässige Genauigkeit haben, Schnelligkeit und Bequemlichkeit Hauptanforderungen an dieselben sind, so werden ohne Zweifel diejenigen Scalen, welche die specifischen Gewichte unmittelbar angeben, in Praxis immer den Vorzug behalten.

Ganz unnöthiger Weise ist in neuerer Zeit die Zahl dieser Aräometer noch vermehrt worden; wir geben für diese nur die Formeln, welche das specifische Gewicht angeben. Dahin gehören:

das Aräometer von Stoppani:

$$s = \frac{166}{166 \pm n};$$

das Aräometer von Balling:

$$s = \frac{200}{200 \pm n}.$$

Hier bedeutet s das specifische Gewicht der Flüssigkeit und n die Zahl der Grade, welche das Instrument in der Flüssigkeit zeigt; das — Zeichen bezieht sich auf Flüssigkeiten, die leichter als Wasser, das andere Zeichen auf solche, die schwerer als Wasser. Das Aräometer von Balling ist bei 17°,5 C. (14° R.) zu gebrauchen.

Digitized by Google

Volumeter von Gay-Lussac.

Grade.	Specif. Gew.	Differenz.	Grade.	Specif. Gew.	Differenz.	Grade.	Specif. Gew.	Differenz.	Grade.	Specif. Gew.	Differenz.	Grade.	Specif. Gew.	Differenz.
50	2,0000	392	70	1,4286	202	90	1,1111	122	110	0,9091	82	130	0,7692	58
51	1,9608	377	71	1,4084	195	91	1,0989	119	111	0,9009	81	131	0,7634	58
52	1,9231	363	72	1,3889	190	92	1,0870	117	112	0,8928	78	132	0,7576	57
53	1,8868	350	73	1,3699	185	93	1,0753	115	113	0,8850	78	133	0,7519	56
54	1,8518	336	74	1,3514	181	94	1,0638	112	114	0,8772	76	134	0,7463	55
55	1,8182	325	75	1,3333	175	95	1,0526	109	115	0,8696	75	135	0,7408	55
56	1,7857	313	76	1,3158	171	96	1,0417	107	116	0,8621	74	136	0,7353	54
57	1,7544	303	77	1,2987	166	97	1,0310	106	117	0,8547	72	137	0,7299	53
58	1,7241	292	78	1,2821	163	98	1,0204	103	118	0,8475	71	138	0,7246	52
59	1,6949	282	79	1,2658	158	99	1,0101	101	119	0,8404	71	139	0,7194	51
60	1,6667	273	80	1,2500	154	100	1,0000	99	120	0,8333	69	140	0,7143	51
61	1,6394	265	81	1,2346	151	101	0,9901	97	121	0,8264	67	141	0,7092	50
62	1,6129	256	82	1,2195	147	102	0,9804	95	122	0,8197	67	142	0,7042	49
63	1,5873	248	83	1,2048	143	103	0,9709	93	123	0,8130	65	143	0,6993	49
64	1,5625	240	84	1,1905	140	104	0,9616	92	124	0,8065	65	144	0,6944	47
65	1,5385	233	85	1,1765	137	105	0,9524	90	125	0,8000	63	145	0,6897	47
66	1,5152	226	86	1,1628	134	106	0,9434	88	126	0,7937	63	146	0,6850	47
67	1,4926	220	87	1,1494	130	107	0,9346	87	127	0,7874	62	147	0,6803	46
68	1,4706	213	88	1,1364	128	108	0,9259	85	128	0,7812	60	148	0,6757	46
69	1,4493	207	89	1,1236	125	109	0,9174	83	129	0,7752	60	149	0,6711	

Es mögen nun die Vergleichungen der bekannteren Aräomet
scalen folgen:

Aräometer für Flüssigkeiten schwerer als Wasser.

Grade	Baumé nach Delezennes b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	Francoeur b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	Bohnenberger b. + 14°,4 C. = + 11°,5 R.	Gilpin b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	Formel 1. Holländisches Aräometer b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	Beck b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.
0	1,0000	1,0000	1,000	1,000	1,000	1,0000
1	1,0072	1,0066	1,007		1,007	1,0059
2	1,0145	1,0133	1,013		1,014	1,0119
3	1,0219	1,0201	1,020	1,020	1,022	1,0180
4	1,0294	1,0270	1,027		1,029	1,0241
5	1,0370	1,0340	1,033		1,036	1,0303
6	1,0448	1,0411	1,040	1,040	1,044	1,0366
7	1,0526	1,0483	1,047		1,052	1,0429
8	1,0606	1,0556	1,055		1,060	1,0494
9	1,0687	1,0630	1,062	1,064	1,067	1,0559
10	1,0769	1,0704	1,069		1,075	1,0625
11	1,0853	1,0780	1,077		1,083	1,0692
12	1,0937	1,0857	1,084	1,089	1,091	1,0759
13	1,1023	1,0935	1,092		1,100	1,0828
14	1,1111	1,1014	1,099		1,106	1,0897
15	1,1200	1,1095	1,107	1,114	1,116	1,0968
16	1,1290	1,1176	1,115		1,125	1,1039
17	1,1382	1,1259	1,123		1,134	1,1111
18	1,1475	1,1343	1,132	1,140	1,143	1,1184
19	1,1570	1,1428	1,140		1,152	1,1258
20	1,1666	1,1515	1,148		1,161	1,1333
21	1,1764	1,1603	1,157	1,170	1,171	1,1409
22	1,1864	1,1692	1,166		1,180	1,1486
23	1,1965	1,1783	1,174		1,190	1,1565
24	1,2068	1,1875	1,183	1,200	1,199	1,1644
25	1,2173	1,1968	1,192		1,210	1,1724
26	1,2280	1,2063	1,201		1,221	1,1806
27	1,2389	1,2160	1,211	1,230	1,231	1,1888
28	1,2499	1,2258	1,220		1,242	1,1972
29	1,2612	1,2358	1,230		1,252	1,2057
30	1,2727	1,2459	1,239	1,261	1,261	1,2143
31	1,2844	1,2562	1,249		1,275	1,2230
32	1,2962	1,2667	1,260		1,286	1,2319
33	1,3083	1,2773	1,270	1,295	1,298	1,2409
34	1,3207	1,2881	1,281		1,309	1,2500
35	1,3333	1,2992	1,291		1,321	1,2593
36	1,3461	1,3103	1,302	1,333	1,334	1,2687
37	1,3592	1,3217	1,313		1,346	1,2782
38	1,3725	1,3333	1,325		1,359	1,2879
39	1,3861	1,3451	1,336	1,373	1,372	1,2977
40	1,3999	1,3571	1,347		1,384	1,3077
41	1,4141	1,3694	1,359		1,398	1,3178
42	1,4285	1,3818	1,371	1,414	1,412	1,3281
43	1,4433	1,3945	1,384		1,426	1,3386
44	1,4583	1,4074	1,396		1,440	1,3492
45	1,4735	1,4206	1,404	1,455	1,454	1,3600
46	1,4893	1,4339			1,470	1,3710
47	1,5053	1,4476			1,485	1,3821
48	1,5217	1,4615		1,500	1,501	1,3934
49	1,5384	1,4758			1,516	1,4050
50	1,5555	1,4902			1,532	1,4167
51	1,5730	1,4951		1,547	1,549	1,4286
52	1,5909	1,5200			1,566	1,4407
53	1,6092	1,5353			1,583	1,4530
54	1,6279	1,5510		1,59	1,601	1,4655

Digitized by Google

Grade.	Baumé nach				Formel 1. Holländisches Aräometer	Beck
	Delezennes b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	Francoeur b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	Bohnenberger b. + 14°,4 C. = + 11°,5 R.	Gilpin b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.
55	1,6471	1,5671			1,618	1,4783
56	1,6667	1,5833			1,637	1,4912
57	1,6868	1,6000		1,659	1,656	1,5044
58	1,7074	1,6170			1,676	1,5179
59	1,7285	1,6344			1,695	1,5315
60	1,7501	1,6522		1,717	1,714	1,5454
61	1,7722	1,6705			1,736	1,5596
62	1,7950	1,6889			1,758	1,5741
63	1,8184	1,7079		1,779	1,779	1,5888
64	1,8423	1,7273			1,801	1,6038
65	1,8669	1,7471			1,823	1,6190
66	1,8922	1,7674		1,848	1,847	1,6346
67	1,9180	1,7882			1,872	1,6505
68	1,9447	1,8095			1,897	1,6667
69	1,9721	1,8313		1,920	1,921	1,6832
70	2,0003	1,8537			1,946	1,7000
71		1,8765			1,974	1,7172
72		1,9000		2,000	2,002	1,7347
73		1,9241			2,031	1,7526
74		1,9487			2,059	1,7708
75		1,9740			2,087	1,7895
76		2,0000				1,8085

Aräometer für Flüssigkeiten leichter als Wasser.

Grade.	Baumé nach		Formel 2.	Cartier nach		Beck
	Delezennes b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	Francoeur b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	Delezennes b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	Francoeur b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.
0						1,0000
1						0,9941
2						0,9883
3						0,9826
4						0,9770
5						0,9714
6						0,9659
7						0,9604
8						0,9550
9						0,9497
10	1,0000	1,0000	1,000			0,9444
11	0,9929	0,9932	0,993	1,0000		0,9392
12	0,9859	0,9865	0,986	0,9922		0,9340
13	0,9790	0,9799	0,980	0,9846		0,9289
14	0,9722	0,9733	0,973	0,9771	0,9764	0,9239
15	0,9655	0,9669	0,966	0,9697	0,9695	0,9189
16	0,9589	0,9605	0,960	0,9624	0,9627	0,9139
17	0,8524	0,9542	0,953	0,9552	0,9560	0,9090
18	0,9460	0,9480	0,947	0,9481	0,9493	0,9042
19	0,9396	0,9420	0,941	0,9412	0,9427	0,8994
20	0,9333	0,9359	0,935	0,9343	0,9363	0,8947

Digitized by Google

Grade	Baumé nach		Formel 2.	Cartier nach		Beck
	Delezennes b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	Francoeur b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	Delezennes b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	Francoeur b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.	b. + 12°,5 C. = + 10°,0 R.
21	0,9272	0,9300	0,929	0,9275	0,9299	0,8900
22	0,9211	0,9241	0,923	0,9208	0,9237	0,8854
23	0,9151	0,9183	0,917	0,9143	0,9175	0,8808
24	0,9091	0,9125	0,911	0,9078	0,9114	0,8762
25	0,9033	0,9068	0,906	0,9014	0,9054	0,8717
26	0,8975	0,9012	0,900	0,8951	0,8994	0,8673
27	0,8918	0,8957	0,894	0,8889	0,8935	0,8629
28	0,8861	0,8902	0,889	0,8827	0,8877	0,8585
29	0,8806	0,8848	0,883	0,8767	0,8820	0,0542
30	0,8751	0,8795	0,878	0,8707	0,8763	0,8500
31	0,8696	0,8742	0,873	0,8649	0,8707	0,8457
32	0,8643	0,8690	0,867	0,8590	0,8652	0,8415
33	0,8590	0,8639	0,862	0,8533	0,8598	0,8374
34	0,8537	0,8588	0,857	0,8477	0,8545	0,8333
35	0,8486	0,8538	0,852	0,8421	0,8491	0,8292
36	0,8435	0,8488	0,847	0,8366	0,8439	0,8252
37	0,8384	0,8439	0,842	0,8312	0,8387	0,8212
38	0,8334	0,8391	0,837	0,8258	0,8336	0,8173
39	0,8285	0,8343	0,832	0,8205	0,8286	0,8133
40	0,8236	0,8295	0,828	0,8153		0,8095
41	0,8188	0,8249	0,823	0,8101		0,8057
42	0,8141	0,8202	0,818	0,8050		0,8018
43	0,8094	0,8156	0,813	0,8000		0,7981
44	0,8017	0,8111	0,809			0,7944
45	0,8001	0,8066	0,804			0,7907
46	0,7956	0,8022	0,800			0,7871
47	0,7911	0,7978	0,796			0,7834
48	0,7866	0,7935	0,791			0,7799
49	0,7823	0,7892	0,787			0,7763
50	0,7779	0,7849	0,783			0,7727
51		0,7807	0,778			0,7692
52		0,7766	0,774			0,7658
53		0,7725	0,770			0,7623
54		0,7684	0,766			0,7589
55		0,7643	0,762			0,7556
56		0,7604	0,758			0,7522
57		0,7565	0,754			0,7489
58		0,7526	0,750			0,7456
59		0,7487	0,746			0,7423
60		0,7449	0,742			0,7391

β) **Aräometer von veränderlichem Gewicht mit gleichförmiger Scale.** Fast alle gebräuchlichen Instrumente dieser Art gehören in die Classe der besonderen Aräometer, sind nämlich Alkoholometer. Doch kann man hierher rechnen ein von Musschenbroeck vorgeschlagenes Aräometer (Introduct. T. II, §. 1384, wo indess die Angabe, dass der 40ste Grad der Scale einer solchen Flüssigkeit entsprechen soll, die bei gleichem Volumen 40 Gran mehr wiege, als Regenwasser, dessen specifisches Gewicht dem Nullpunkte entspricht, keinen Sinn hat, da das Gewicht des Instruments nicht festgesetzt wird) und ein von Desaguliers [1]) zur Ermittelung sehr kleiner Unterschiede im

[1]) Cours of experiment. Philosoph. T. II, p. 284.

Digitized by Google

specifischen Gewicht bestimmtes. Die Einrichtung der Instrumente dies Art bedarf übrigens nach dem bereits Gesagten keiner Erläuterung meh

Noch ein zur Classe der allgemeinen Scalen-Aräometer gehör ges, und nur von ihnen in der Form verschiedenes Instrument i Adie's Schieber-Aräometer (*Sliding-Hydrometer*). Es ist hohl au Metall gearbeitet und von constantem Gewicht. Der Hals besitzt eir Scale; aber statt die Einsenkungen des Instruments an den verschied nen Punkten desselben abzulesen, wird er so weit verschoben, bis in mer ein und derselbe Punkt dieser Scale ins Niveau der Flüssigke kommt, und der Grad der Verschiebung giebt dann das specifisch Gewicht. Da man diesen Punkt natürlich erst nach mehrmaligem Pr biren auffinden kann, so hat die Einrichtung schwerlich einen Vorzu

B. Besondere Aräometer sind solche, die nur für gewiss und zwar gemischte Flüssigkeiten bestimmt sind, und nicht sowohl da specifische Gewicht angeben, als vielmehr den damit in Beziehung st henden Gehalt an einem ihrer Bestandtheile, bisweilen unmittelbar au gedrückt in Gewichts- oder Volumsprocenten des Gemisches. Si heissen, je nach ihrer Bestimmung, Alkoholometer, Branntwein messer (*Pèse-esprit*), Weinmesser (Oenometer), Mostmesser (Gle kometer), Bierwage, Bierprober, Milchmesser (Galactomete und Lactometer), Zuckermesser (Saccharometer), Laugenwage Salpeterspindeln, Soolwage, Sool- oder Salzspindel, Gradir wage (*Pèse-sel*), Säuremesser (*Pèse-acide*) u. s. w.

Zu den besonderen Aräometern von unveränderliche Gewicht gehören die Alkoholometer von Tralles, Gay-Lussac Richter und Meissner, welche schon in dem Artikel Alkoholometri (Bd. I, S. 493) beschrieben sind.

Ueber die zur Ermittelung des specifischen Gewichts von Sal lösungen oder Getränken dienenden Aräometer noch etwas Ausführl ches zu sagen, wäre überflüssig. Ihre Scalen, die meistens gleic grosse Abtheilungen besitzen, sind nach Ort und Zweck des Gebrauch so verschieden, und haben dabei so wenig Eigenthümliches, dass ein Beschreibung derselben keinen Nutzen hätte.

Die für einfache Lösungen bestimmten Instrumente dieser Ar z. B. die Laugenprober, Pottaschenwagen, Soolwagen, Sa peterspindeln, Säure- und Zuckermesser erfüllen ihren Zwec vollkommen, weil man, selbst bei gleichförmiger Abtheilung des Halse doch mit Hülfe einer Tafel, immer den Gehalt der Flüssigkeit an Aet kali, Pottasche, Kochsalz, Salpeter, Säure oder Zucker dadurch finde kann. Die für zusammengesetztere Flüssigkeiten bestimmten aber, z. I die Wein-, Bier-, Most-, Milch- und Lohbrühe-Messer, en sprechen ihrem Zweck nicht oder unvollkommen, da diese Flüssigkeite theils wie Wein und Bier gleichzeitig Substanzen enthalten, die d Lösung leichter, und solche, die sie schwerer machen, und da thei die Güte dieser Flüssigkeiten nie bloss aus dem specifischen Gewic bemessen werden kann, indem ihnen entweder schon von Natur ode absichtlich weitere Substanzen beigemengt sind, die das specifische Ge wicht als Kriterium des Gehaltes trüglich machen; so beim Weinmos dem Traubensaft, wo die Zunahme des specifischen Gewichtes nic bloss durch Zucker, sondern auch durch Schleim, Pectin u. s. w. be dingt wird (s. Wein). Specielleres über einige andere dieser Instru mente unter den betreffenden Flüssigkeiten.

Digitized by Google

Was die Aräometer für einfache Lösungen betrifft, so haben sie mitunter nur eine einzige Marke, wenn sie nur dazu dienen sollen, bei der Lösung (z. B. einer Salzlösung zum Behufe der Krystallisation) einen bestimmten Grad der Concentration anzuzeigen.

II. Gewichts-Aräometer.

Das Eigenthümliche der wahren Gewichts-Aräometer besteht darin, dass sie an ihrem Halse, statt der Scale, nur eine einzige Marke besitzen, und dass sie durch Abänderung ihres Gewichts, welche durch Auflegung von Massen auf einen oben am Halse befindlichen Teller geschieht, in Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewichte immer bis zu dieser festen Marke eingesenkt werden. Das Volumen der verdrängten Flüssigkeit ist also constant, und da das Gewicht desselben nothwendigerweise dem des Instruments gleich sein muss, so ist letzteres das Maass des specifischen Gewichts der Flüssigkeit. Sind demnach s, s', s_1 die specifischen Gewichte dreier Flüssigkeiten, und p, p', p_1 die Gewichte des in dieselben bis zur festen Marke versenkten Instruments (von denen p das Gewicht des unbelasteten Instruments sein mag), so ist:

$$\frac{p}{s} = \frac{p'}{s'} = \frac{p_1}{s_1} = v,$$

wenn v das constante Volumen von dem bis zur festen Marke eingetauchten Theile des Instruments bezeichnet. Hieraus folgt zunächst:

$$p' - p_1 = v\,(s' - s_1),$$

d. h. die Gewichtsänderung, welche für das Instrument beim Uebergange von einer Flüssigkeit zu einer anderen nöthig wird, ist dem Unterschiede im specifischen Gewichte dieser Flüssigkeiten proportional, und zwar wird sie desto beträchtlicher, je grösser das eingetauchte constante Volumen v des Instrumentes ist.

Bei einem Scalen-Aräometer hat man für die Volums-Aenderungen, die dessen eingetauchter Theil unter gleichen Umständen erleidet, den Ausdruck:

$$v' - v_1 = p\,(1/s' - 1/s_1) = -\frac{p\,(s' - s_1)}{s'\,s_1},$$

worin p das constante Gewicht dieses Instruments bezeichnet.

Während also für gleich grosse Unterschiede in den specifischen Gewichten die Gewichtsänderungen bei einem Gewichts-Aräometer constant bleiben, was für Werthe die specifischen Gewichte auch haben mögen, nehmen bei einem Scalen-Aräometer die Volumsänderungen seines eingetauchten Theils zu oder ab, sowie umgekehrt die specifischen Gewichte ab- oder zunehmen.

Wenn daher beide Instrumente von gleicher Grösse und Gestalt angefertigt würden, so dass sie sich bei einer gleichen Aenderung des specifischen Gewichts der Flüssigkeit um ein gleiches Stück ihres Halses höben oder senkten, so hätte das Gewichts-Aräometer bei schweren Flüssigkeiten, das Scalen-Aräometer bei leichten den Vorzug der grösseren Genauigkeit, vorausgesetzt, dass man bei beiden Instrumenten die Coincidenz des betreffenden Punktes mit dem Niveau der Flüssigkeit mit gleicher Genauigkeit beobachten könnte.

Es ist also nicht allgemein richtig, wenn man sagt, das Gewichts-

Digitized by Google

Aräometer sei empfindlicher oder gebe kleinere Unterschiede im specifischen Gewicht an, als das Scalen-Aräometer. Der Satz gilt nur, weil man in der Regel beide Instrumente nicht von gleicher Gestalt und Grösse macht und machen kann.

Die Ursache hiervon ist einleuchtend. Die Genauigkeit beider Instrumente wächst, bei gleichem Volumen ihres Körpers, mit der Dünnheit ihres Halses. Wollte man nun bei einem Scalen-Aräometer den Hals sehr dünn machen, so würde nicht nur die Anbringung der Scale darauf mit Schwierigkeit verknüpft sein, sondern er müsste auch, damit die Scale den gehörigen Umfang bekäme, sehr lang gemacht werden, und dadurch würde er sehr leicht Beschädigungen ausgesetzt sein, selbst wenn man das ganze Instrument von Metall verfertigte. Bei einem Gewichts-Aräometer dagegen kann der Hals sehr kurz sein, und die Anbringung einer einzigen Marke darauf hat selbst bei grosser Dünnheit desselben keine Schwierigkeit. Daher kann man auch bei ihm den Körper beliebig gross nehmen, den Hals auf wenigstens eine Viertellinie im Durchmesser zurückführen, und so dem Instrumente jeden gewünschten Grad von Genauigkeit und Empfindlichkeit verleihen. Besonders ist dies der Fall, wenn man das Instrument hohl aus Metall verfertigt, was daher auch in der Regel geschieht. Bei einem so grossen Grade von Empfindlichkeit des Instruments ist es aber durchaus nöthig, auf die Temperatur zu achten und für dieselbe, wenn sie bei den auf ihr specifisches Gewicht zu prüfenden Flüssigkeiten nicht gleich ist, die, natürlich auch nach dem Material des Instruments verschiedene, Berichtigung anzubringen.

Besteht die Gewichtsänderung des Instruments in einer Gewichtsvermehrung, herbeigeführt durch auf seinen Teller gelegte Gewichte, so wird die feste Marke am Halse der leichtesten Flüssigkeit, die man damit prüfen kann, entsprechen. Natürlicherweise lässt es sich aber auch so einrichten, dass das Instrument erst bei einer gewissen Belastung bis zur Marke in die Normalflüssigkeit (z. B. Wasser) einsinkt, und dann durch Vermehrung oder Verminderung dieser Belastung zugleich für Flüssigkeiten schwerer oder leichter als die normale anwendbar wird. Immer muss dabei das Instrument durch Einschüttung von Schrot oder Quecksilber in seinen hohlen Körper so beschwert sein, dass es bei allen Lasten, die man oben auf seinen Teller legt, senkrecht zu schwimmen vermöge. Für den Gebrauch ist auch nothwendig, dass man wisse, wie viel das Instrument wiege, sei es für sich allein oder mit der eben genannten Normalbelastung.

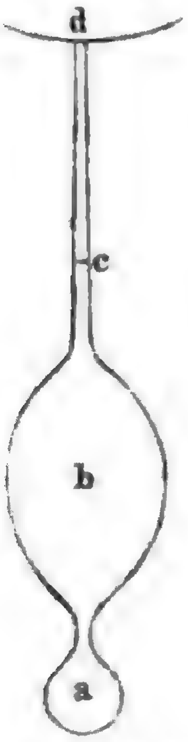
Arten des Gewichts-Aräometers. Die bekanntesten derselben sind die von Fahrenheit, Tralles, Nicholson und Charles. Die letzteren dienen auch zur Bestimmung des specifischen Gewichts bei starren Körpern.

Fahrenheit's Aräometer ist das Vorbild aller späteren Instrumente dieser Art geworden. Zwar sind schon vor Fahrenheit ähnliche Aräometer vorgeschlagen, allein diesem Künstler (einem geborenen Danziger, † 1740) gebührt das Verdienst, zuerst ein solches Werkzeug mit einer einzigen festen Marke am Halse und einem Teller obenauf verfertigt zu haben. Die feste Marke entspricht Weingeist oder Terpentinöl; bei einer schwereren Flüssigkeit hat man Gewichte in den Teller zu legen, damit das Instrument bis zur Marke einsinkt (Fig. 2). Wiegt nun das Instrument 500 Gran, und hat man bei

Digitized by Google

der zweiten Flüssigkeit 20 Gran zuzulegen, so verhält sich das specif. Gewicht dieser zu dem der ersten Flüssigkeit, wie 520 zu 500. Der Gebrauch dieses Instruments, wie im Grunde der aller übrigen Gewichts-Aräometer [1]), ist also sehr einfach. Schmidt in Giessen hat späterhin dem Instrumente eine vortheilhaftere Gestalt gegeben, ihm nämlich zwei mit Quecksilber gefüllte Gefässe von ungleichem Gewicht beigefügt, die einzeln unten angehängt werden, und dadurch das Instrument geschickt machen, sowohl leichte als schwere Flüssigkeiten zu untersuchen. Auch sind die Gewichte, welche oben in den Teller gelegt werden, so abgeglichen, dass sie sogleich das specifische Gewicht angeben, wozu natürlich nur nöthig ist, dass sie Hundertel oder Tausendtel vom Gewicht des Instruments, mit der einen oder anderen constanten Belastung, angeben. Wöge das Instrument (mit Einschluss des grossen Anhängegewichts) 1000 Gran, und sänke es in Wasser bis zur Marke ein, so wird jeder für eine andere Flüssigkeit zugelegte Gran einem Ueberschuss von 0,001 im specifischen Gewicht derselben entsprechen [2]).

Fig. 2.



Tralles' Senkwage weicht nur in der Form von Fahrenheit's Aräometer ab. Es ist nämlich der Teller oben am Halse durch eine Schale ersetzt, die von einem zweimal rechtwinklig gebogenen Arme unter dem Gefäss gehalten wird, wie ohne weitere Beschreibung aus der Fig. 3 ersichtlich ist. Da die in der Flüssigkeit schwimmende Glaskugel gross und der Hals verhältnissmässig dünn ist, so hat das Instrument einen sehr hohen Grad von Empfindlichkeit. Es kann auch als gewöhnliche Wage gebraucht werden, wenn man erstlich den zu wägenden Körper in die Schale bringt und so viel Gramm zulegt, dass die Marke am Halse in das Niveau der Flüssigkeit tritt, dann aber den Körper herabnimmt und statt seiner so viel Gramm hinzufügt, bis die Marke wiederum einspielt. Diese Zahl von Grammen ist dann das Gewicht des Körpers [3]).

Fig. 3.

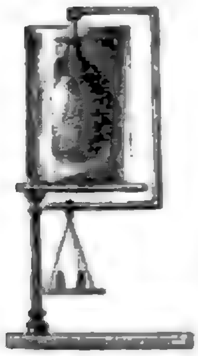


Fig. 4.

Nicholson's Hydrometer hat gewöhnlich die Fig. 4 abgebildete Gestalt, und wird in der Regel aus Metallblech verfertigt. Es dient zur Bestimmung des specifischen Gewichts sowohl flüssiger als auch fester Körper, und dieser letzte Umstand macht seine wesentliche Verschiedenheit von dem Fahrenheit'schen Instrumente aus. Für Flüssigkeiten ist es ähnlich eingerichtet, wie das Schmidt'sche Aräometer. Mit einer Masse von 1000 Gran, die oben in den Teller gelegt wird, sinkt es in Wasser von 60° F. bis zur Marke ein. Bei einer anderen Flüssigkeit hat

[1]) Phil. transact. 1720 T. XXIII, p. 140. — [2]) Gren's Journ. Bd. VII, S. 186.
[3]) Gilb. Annal. Bd. XXX, S. 384; u. Bd. XXXVIII, S. 401.

Digitized by Google

man zur Einstellung dieser Marke noch eine grössere oder geringere Zahl x von Granen nöthig. Ist nun W das Gewicht des Aräometers und das specifische Gewicht des Wassers = 1, so wird s, das der anderen Flüssigkeit, durch die Proportion gefunden:

$$W + 1000 : W \pm x = 1 : s.$$

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts eines festen Körpers ist unten der kleine Eimer angebracht, und es wird dabei folgendermaassen verfahren. Man lässt das Instrument auf Wasser schwimmen, legt den Körper auf den oberen Teller, und fügt nun so viel Gewichte hinzu, bis die Marke einspielt. Hat man 400 Gran hinzulegen müssen, so wird der Körper 600 Gran wiegen. Nun nehme man diesen Körper vom Teller und lege ihn unten in den Eimer. Da sein Gewicht jetzt theilweis vom Wasser aufgewogen wird, so spielt die Marke nicht mehr ein. Man wird also, um dies wieder zu bewirken, eine neue Anzahl von Granen in den oberen Teller legen müssen, z. B. 500. Die 500 Gran sind das Gewicht einer dem Körper an Volumen gleichen Wassermasse, und wenn man daher mit ihnen in die 600 Gran, welche der Körper in der Luft wiegt, dividirt, so erhält man das specifische Gewicht desselben, für dieses Beispiel, 1,200. Das Wasser braucht dabei nicht nothwendig die Temperatur 60° F. zu haben; es könnte auch irgend eine andere, z. B. die von 70° F., besitzen. Nur würde man dann, um das absolute Gewicht des Körpers richtig zu erhalten, zuvor ermitteln müssen, welche von 1000 verschiedene Zahl von Granen erforderlich wäre, um das Instrument in Wasser von dieser Temperatur bis zur Marke einzusenken. Auch würde man natürlich das specifische Gewicht des Körpers gegen das des Wassers von 70° F. bekommen [1]).

Das Nicholson'sche Instrument, gut ausgeführt, gewährt allerdings einen bedeutenden Grad von Genauigkeit, und es ist daher von früheren Mineralogen, besonders von Haüy, zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Mineralien benutzt worden. Indess wird es doch gegenwärtig nicht oder sehr selten noch dazu gebraucht, weil es im Grunde ein überflüssiges Instrument ist. Mittelst einer guten Wage, die ohnedies in den Händen eines jeden Mineralogen und Chemikers sein muss, lässt sich, mittelst einer kleinen Hülfsvorrichtung, das specifische Gewicht eben so schnell und doch noch mit grösserer Genauigkeit bestimmen. Nur in besonderen Fällen, z. B. auf Reisen, und wenn eine schnelle Bestimmung, ohne die letzte Schärfe, verlangt wird, hat das Nicholson'sche Instrument Vorzüge.

Charles's *Hydromètre thermométrique* und *Aréomètre-balance*, die man in Biot's *Traité de physique, T. I, p.* 414 *et* 433, ausführlich beschrieben findet, unterscheiden sich wesentlich gar nicht von den eben erwähnten Instrumenten. Das erstere hat den Zweck, die specifischen Gewichte einer und derselben Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, und da diese verhältnissmässig wenig verschieden sind, so ist demnach dem Instrument durch einen grossen Körper und dünnen Hals ein hoher Grad von Empfindlichkeit gegeben. Bei seinem Gebrauch muss natürlich die Temperatur sorgfältig beobachtet und darnach das Volumen des Instruments berichtigt werden. Biot hat damit das specifische Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen be-

---

[1]) Manchester Memoirs, Vol. II, p. 570; u. Nichols. Natural. Philosoph. Vol. II, p. 16.

Digitized by Google

stimmt, aber die Resultate weichen von den späteren Untersuchungen nicht unbedeutend ab. — Das zweite Instrument ist eigentlich ein Nicholson'sches Aräometer, und dient, wie dieses, zur Bestimmung des specifischen Gewichts von festen Körpern. Statt des Eimers hat es einen Korb von Silberdraht, der, weil sich weniger Luft darin festsetzen kann, ohne gesehen zu werden, allerdings den Vorzug verdient. Dieser Korb kann umgekehrt werden, und so ist man im Stande, auch Körper von geringerem specifischen Gewicht als Wasser, zu untersuchen. Das Verfahren dabei ist übrigens dem früheren gleich; nur wird man, wenn ein solcher Körper unter den Korb gebracht ist, mehr Grane oder Gramme auf den Teller legen müssen, als der Körper in der Luft wog.

Guyton de Morveau's Gravimeter ist ebenfalls ein in der Hauptsache von Nicholson's [1]) Aräometer nicht verschiedenes Instrument.

An die eben beschriebenen Instrumente schliessen sich noch zwei an, die wiederum gemischte Aräometer heissen könnten, da sie, neben der Einrichtung eines Gewichts-Aräometers, eine Scale besitzen. Es sind die Aräometer oder Gravimeter von Bustamente und Baumgartner, welche beide nur den Zweck haben, das specifische Gewicht fester Körper, besonders Mineralien, zu bestimmen.

Bustamente's Instrumente nebst Zubehör sieht man in Fig. 5, 6 und 7 abgebildet. Der kegelförmige Körper *abcde* ist hohl von Metallblech und mit der nöthigen Belastung von Schrot versehen; seine schüsselförmige Deckplatte *afb* dient statt des Eimers am Nicholson'schen Instrument. Der Hals ist von Glas und mit einer in gleich grosse Theile getheilten Scale versehen; obenauf trägt er den Teller. Fig. 6 zeigt das Instrument in der zinnernen Büchse, in welche es beim Transport eingeschlossen wird; diese Büchse dient auch zur Aufnahme des Wassers, welches zum Gebrauch des Instruments erfordert wird. Das Instrument ist so abgeglichen, dass es, unbeschwert, bis zur Basis *ab* des Kegels in Wasser einsinkt; um es bis zum Nullpunkt der Scale, dessen Lage übrigens willkürlich ist, zu versenken, muss man auf den oberen Teller ein gewisses Gewicht legen. Ist dies geschehen, und man will nun ein Mineral auf sein specifisches Gewicht untersuchen, so legt man auch dieses zuvörderst auf den oberen Teller. Dadurch sinkt das Instrument bis zu einem gewissen Punkt ein, z. B. bis zum Strich 51 der Scale. Hierauf bringt man das Mineral aus dem Teller *rs* in die untere Schüssel *afb*, ohne das Zulage-Gewicht vom Teller zu nehmen. Jetzt wird das Instrument weniger tief, z. B. bis zum Theilstrich 34, einsinken. Aus diesen beiden Datis ergiebt sich

Fig. 5.

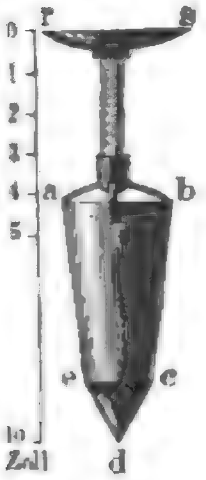


Fig. 6.

Fig. 7.

[1]) Annal. de chim. T. XXI, p. 8.

Digitized by Google

nun das specifische Gewicht des Minerals; es ist $= \frac{51 - 0}{51 - 34} = 3$. Worauf diese Rechnung beruht, wird aus dem bei **Nicholson's** Aräometer Gesagten klar werden, wenn man erwägt, dass hier die gleich grossen Scalentheile die Stelle der dort auf den Teller gelegten Gewichte vertreten. Es wird auch einleuchtend sein, dass das Instrument vor Auflegung des Minerals nicht nothwendig bis zum Nullpunkt der Scale ins Wasser gesenkt zu sein braucht. Tauchte es z. B. bis zum Theilstrich 4 ein, so hätte man, statt der Zahlen 51, 34 und 0, die: 55, 38 und 4, und dann $\frac{55 - 4}{55 - 38} = 3$, wie vorhin. Da es immer etwas schwierig ist, genau zu beobachten, welcher Strich der Scale ins Niveau der Flüssigkeit fällt, besonders hier, wo die Abtheilungen klein und das Instrument von einer Metallbüchse umgeben ist, so werden die Senkungen des Instruments an zwei seidenen Fädchen abgelesen, die dies- und jenseits seines Halses quer über die Büchse ausgespannt und ausserhalb am Knöpfchen befestigt sind, wie es Fig. 7 zeigt. Die Ablesung geschieht dann durch den Ausschnitt xy, und ist allerdings einer bedeutenden Genauigkeit fähig; wenn indess das Resultat einen gleichen Grad von Genauigkeit haben soll, so muss freilich auch eine Berichtigung für die Veränderung angebracht werden, welche der Wasserspiegel durch das mehr oder minder beträchtliche Einsenken des Aräometers und durch die Einführung des gewogenen Körpers in das Wasser erfährt.

Baumgartner's Aräometer ist in der Hauptsache dem eben beschriebenen ähnlich; nur hat es die Gestalt des **Nicholson**'schen Instruments und ist am Halse mit zwei Scalen versehen, wodurch die kleine bei **Bustamente** nothwendige Rechnung umgangen wird, freilich nicht ohne eine andere wiederum einzuführen. Die eine dieser Scalen (A) hat gleich grosse Theile und zählt, von unten nach oben, von 1 bis 100. Die andere (B) hat eine ungleichförmige Theilung und beruht auf Folgendem: Wenn p das Gewicht eines Körpers in Luft und p' dasselbe in Wasser bezeichnet, so hat man für sein specifisches Gewicht s den Ausdruck:

$$s = \frac{p}{p - p'}.$$

Die Gewichte p und p' sind gegeben an der Scale (A) durch die Punkte, bis zu welchen das Instrument einsinkt, wenn man den zu wägenden Körper, z. B. ein Mineral, erstlich auf den Teller oben und dann in den Eimer unten legt, und das Instrument für sich bis zum Nullpunkt dieser Scale eintaucht. Ist nun p eine constante Zahl, z. B. 100, so entspricht jedem p' ein gewisses s, und wenn die verschiedenen Werthe von p' durch die Theilstriche von A vorgestellt werden, so wird man jedem derselben gegenüber den entsprechenden Werth von s schreiben können. Die zweite Scale (B) giebt nun diese Werthe von s, und zwar sind nur solche Theilstriche gezogen, welche gleich grossen Unterschieden dieser Werthe entsprechen, wodurch sie dann nothwendig, gemäss der obigen Formel, ungleiche Abstände von einander bekommen. Die Correspondenz der Theilstriche beider Scalen ergiebt sich durch folgende Tafel:

Digitized by Google

Entsprechende Theile		Entsprechende Theile		Entsprechende Theile	
der Scale (*A*)	der Scale (*B*)	der Scale (*A*)	der Scale (*B*)	der Scale (*A*)	der Scale (*B*)
100,		83,4	6,0	52,4	2,1
95,0	20	82,8	5,8	50,0	2,0
94,8	19	82,2	5,6	48,8	1,95
94,5	18	81,5	5,4	47,4	1,90
94,1	17	80,8	5,2	45,8	1,85
93,7	16	80,0	5,0	44,5	1,80
93,3	15	79,2	4,8	42,9	1,75
92,9	14	78,3	4,6	41,2	1,70
92,3	13	77,3	4,4	39,4	1,65
91,7	12	76,2	4,2	37,5	1,60
91,3	11,5	75,0	4,0	35,5	1,55
91,0	11	73,7	3,8	33,3	1,50
90,5	10,5	72,2	3,6	31,0	1,45
90,0	10	70,6	3,4	28,6	1,40
89,5	9,5	68,8	3,2	25,9	1,35
88,9	9,0	66,7	3,0	23,0	1,30
88,3	8,5	65,5	2,9	20,0	1,25
87,5	8,0	64,3	2,8	16,7	1,20
86,8	7,5	63,0	2,7	13,0	1,15
85,7	7,0	61,5	2,6	9,1	1,10
85,5	6,8	60,0	2,5	4,8	1,05
85,0	6,6	58,3	2,4	0,0	1,00
84,4	6,4	56,5	2,3		
83,9	6,2	54,6	2,2		

Sinkt nun das Instrument für sich bis zum Nullpunkt der Scale (*A*) in die Flüssigkeit ein, und hat das Mineral ein solches Gewicht, dass es, auf den oberen Teller gelegt, das Instrument bis zum Punkt 100 derselben Scale herabdrückt, so findet man sein specifisches Gewicht ohne Rechnung durch die Scale (*B*). Man braucht nämlich das Mineral nur in den unteren Eimer zu legen, und an der Scale (*B*) den Punkt abzulesen, der im Niveau der Flüssigkeit liegt. Die beigefügte Zahl giebt unmittelbar das specifische Gewicht. Sänke das Instrument, während das Mineral im unteren Eimer liegt, bis zum Punkt 68,8 an der Scale (*A*) ein, so zeigt die obige Tafel, dass an der Scale (*B*) der Punkt 3,2 im Niveau der Flüssigkeit liegen würde. Es wird also 3,2 das specifische Gewicht des Minerals sein.

In der Regel wird das Mineral, wenn es sich in dem oberen Teller befindet, das Instrument nicht gerade bis zum Punkt 100 der Scale (*A*) herabdrücken, sondern nur bis zu irgend einem anderen Punkte, z. B. bis 80. In diesem Falle legt man neben dem Mineral auf den Teller noch so viel Gewicht, dass der Punkt 100 ins Niveau der Flüssigkeit tritt. Dann bringt man das Mineral, ohne das Zulagegewicht aus dem Teller zu nehmen, in den Eimer unten, und bemerkt, welcher Punkt der Scale (*B*) einspielt. Wäre dies z. B. der Punkt 4, so hat man 4 mit 80 zu multipliciren und durch 100 zu dividiren. Die dadurch erhaltene Zahl 3,2 ist das specifische Gewicht des Minerals gegen das des Wassers = 1.

Der Grund dieser Rechnung mag aus Folgendem erhellen: Wenn das Gewicht des Körpers in der Luft, statt p zu sein, nur mp ist, so

Digitized by Google

geht auch sein Gewicht in Wasser aus p' in mp' über. Entsprechende
Zahlen wird man an der Scale (A) ablesen. Fügt man nun zu mp ein
Gewicht a, so dass $mp + a = p$, so sinkt das Instrument, an der
Scale (A) gemessen, wenn das Mineral im oberen Teller liegt, bis zur
Punkt $mp + a = p$ ins Wasser, und wenn es unten im Eimer lie
bis zum Punkt $mp' + a$. Statt des obigen Ausdrucks für s hätte m
also den folgenden:

$$\frac{mp + a}{(mp + a) - (mp' + a)} \text{ d. h. } \frac{mp + a}{(p - p')m}$$

und dies würde der Punkt der Scale (B) sein, welcher, unter de
nannten Bedingungen, im Wasserspiegel liegt. Klar ist nun, dass,
man diesen Ausdruck mit mp multiplicirt und durch $mp + a$ di
man wieder auf den früheren Werth von s zurückkommt, für wel
Tafel und die Scale (B) entworfen ist. Daraus ergiebt sich d
obige Regel. Unter m wurde hier irgend ein ächter Bruch ver
einleuchtend ist aber, dass es auch ein unächter Bruch oder ei
Zahl sein könnte, in welchem Falle das Mineral mehr als 10
würde und das Zulagegewicht negativ sein müsste.

Die Einrichtung dieses Instruments ist sinnreich, aber die
brauch desselben meistens erforderliche Multiplication nicht
als die Division bei **Bustamente's** Gravimeter [1]).

Dies wären denn, wenn auch nicht alle, doch wenigst
züglichsten der gebräuchlichen oder bloss vorgeschlagenen
welche im eigentlichen Sinne den Namen Aräometer ve
giebt indess noch ein Mittel, welches zu ihnen gerechnet
nämlich die **aräometrischen Glasperlen**. Es sind die
kugeln, in verschiedenem Grade beschwert, also von
specifischen Gewicht, die, wenn sie in einer Flüssigkeit
noch steigen, sondern unverrückt an ihrem Orte schweb
Anzeige liefern, dass die Flüssigkeit ein gleiches speci
besitzt. Sie sind von **Wilson**, weiland Professor der
Glasgow, erfunden, und später von **Lovi** verbessert
ganze Sammlungen solcher Glasperlen geliefert, die mi
sehen und von einer zur anderen um zwei Einheiten
malstelle im specifischen Gewicht verschieden sind, s
weise die specifischen Gewichte 1,000, 0,998, 0,996,
geben. Um eine Flüssigkeit auf ihr specifisches G
braucht man demnach nur eine Anzahl solcher num
in dieselbe zu schütten. Die, welche schweben bleibt
sche Gewicht an.

Wir haben hier unter Aräometer die **frei sch**
strumente verstanden, welche zur Ermittelung des sp
angewandt werden [2]). Alle übrigen zu diesem Be
richtungen, namentlich die **hydrostatischen W**
Uebergang zu den Gewichts-Aräometern machen,
Artikel „**Gewicht, specifisches**“ beschrieben fi

---

[1]) **Baumgartner** u. **Ettingshausen** Zeitschrift Bd.

[2]) **Das freie Schwimmen** ist das Gemeinsame u
Aräometer, daher sie im ... auch richtig... Schwi
wagen heissen würd

Araeon nannte Meissner den nach seiner Ansicht wägbaren Wärmestoff; unsere Elemente sind danach Verbindungen unbekannter Radicale mit diesem Araeon, sie heissen daher Araeoïde, Benennungen, die nie in Aufnahme gekommen sind. *Fe.*

Araeoxen, (von ἀραιός, selten, und ξένος, Gast) nennt v. Kobell [1]) ein zu Dahn in der Rheinpfalz auf Spalten und Klüften eines …ges im Sandstein gefundenes Vanadinerz, welches zuerst für chromsaures Bleioxyd gehalten war, nach v. Kobell's Analyse aber eine Verbindung ist von Bleioxyd (48,7 Proc.) und Zinkoxyd (16,3 Proc.), mit Vanadinsäure nebst wenig Arsensäure und Spuren Phosphorsäure, seine Formel ist daher vielleicht $3.\left.\begin{matrix}ZnO\\PbO\end{matrix}\right\} VO_3$. Das Mineral bildet traubige …ische Massen, auf dem Bruche Spuren von strahliger Structur; es ist dunkelroth, etwas bräunlich und wenig durchscheinend, … ist hellgelb; die Härte ist 3, es schmilzt vor dem Löthrohr …r Schäumen; das Pulver wird durch Chlorwasserstoffsäure beim …eicht zersetzt. Von den bisher untersuchten Vanadinblei unterscheidet sich das Araeoxen durch den grossen Gehalt von Zinkoxyd. *Fe.*

…a-Brea-Harz. Dieses Harz stammt von einem auf …n wachsenden, dort als Arbol-a-Brea (Theerbaum) …baum, nach Baup wahrscheinlich *Canarium album L.* … nach Europa, aber im Ganzen nicht häufig in den …s Harz ist schon früher von Maujean [2]), dann von …d zuletzt wiederholt von Baup [4]) untersucht. Das …em Elemiharz ähnlich, bildet eine nicht homogene, …e oder graue und schwärzliche Masse, es ist weich … klebend, in siedendem Wasser schmilzt es, sein …er Geruch erinnert an Fenchel, Citronen und Ter… nach Bonastre 61,3 Proc. in Alkohol leicht lösli… darin schwerlösliches Harz, 6,3 Proc. ätherisches …säure, 0,5 Proc. bitteres Extract, sonst Holz und …

…t das Arbol-a-Brea-Harz, ausser ätherischem Oel, … Körper, welche sich durch ihre verschiedene Lös… …d starkem Alkohol unterscheiden, und sich da… …d ein unkrystallinisches Harz. Baup hat vier … dem Harz abgeschieden, das Amyrin, das …d das Breïdin.

…des Harzes mit Wasser werden 7,5 Proc. äthe… … wird das anfangs geschmolzene Harz immer …ei länger fortgesetzter Destillation nicht frei …

… destillirte Harz mit kaltem 85procentigem …n sich die Breïn, Bryoïdin und Breïdin ge… …der voluminöse Rückstand Amyrin enthält, …es Rückstandes mit siedendem Weingeist …

…, S. 436 … … I. 15 …

von 90 bis 95 Proc. aufgelöst wird, und aus der siedend filtrirten Lösung krystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle, durch Umkrystallisiren gereinigt, haben die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des Amyrins (s. d. unter Elemiharz).

Um die anderen Körper von einander zu trennen, wird die durch Weingeist von 85 Proc. erhaltene Lösung abdestillirt (wobei mit dem Weingeist besonders im Anfang ein ätherisches Oel von sehr angenehmen Geruch sich verflüchtigt) und der Rückstand (a) mit 50procentigem Weingeist und mit Wasser ausgezogen; die dadurch erhaltenen Lösungen werden eingedampft, wobei sich das Bryoïdin in ölartigen beim Erkalten erstarrenden Tropfen ausscheidet, während beim Verdampfen in der Mutterlauge das Breïdin krystallisirt.

Der mit Wasser nnd schwachem Alkohol behandelte Rückstand (a) giebt nun mit 85procentigem Weingeist eine Lösung, aus der beim langsamen Verdunsten das Breïn krystallisirt. Die einzelnen Substanzen werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das Bryoïdin wird aus wässeriger Lösung in weissen faserigen seidenartigen Krystallen erhalten, welche schwach bitter und beissend schmecken und neutral reagiren; es löst sich bei 10° C. in 350 Thln. Wasser, in viel weniger heissem; daher die siedend gesättigte wässerige Lösung beim Erkalten fast gesteht, leicht auch in Alkohol, Aether, in flüchtigen und fetten Oelen. Es schmilzt bei 135° C., und erstarrt beim Erkalten plötzlich zu einer warzenförmigen faserigen Masse; es verflüchtigt sich beim Erhitzen schon unterhalb seines Schmelzpunktes ohne Rückstand, und bildet ein moosartiges Sublimat (daher sein Name von *βρύον*, Moos, und *εἶδος*, die Gestalt).

Das Bryoïdin krystallisirt aus alkalihaltender Flüssigkeit oder aus verdünnter Essigsäure unverändert; seine wässerige Lösung wird durch neutrales, reichlicher durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt, es wird aber weder durch die Salze von Eisenoxyd, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd oder Silberoxyd gefällt, noch durch Galläpfeltinctur getrübt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe, concentrirte Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe ölartige Flüssigkeit.

Das durch Abdampfen der Mutterlauge vom Bryoïdin erhaltene Breïdin bildet durchsichtige rhombische vierflächig zugespitzte Prismen von 102° und 78°. Es löst sich in 260 Thln. Wasser von 20° C.; leichter in heissem Wasser; in Alkohol ist es leicht, etwas schwieriger in Aether löslich. Die Krystalle des Breïdins werden schon bei schwachem Erwärmen undurchsichtig, etwas über 100° C. schmelzen sie, stärker erhitzt sublimiren sie ohne Rückstand.

Das Breïn krystallisirt beim langsamen Verdunsten des Alkohols in durchsichtigen rhombischen Prismen von 110° und 70°, an den Enden zugeschärft durch Flächen, welche Winkel von 80° mit einander bilden; es ist unlöslich in Wasser, bei 20° C. löst es sich in 70 Thln. Weingeist von 85 Proc.; in absolutem Alkohol und in Aether ist es leichter löslich, es schmilzt bei 187° C. zu einer durchsichtigen farblosen harzartigen Masse. *Fe.*

Arbor Dianae, Arbor Martis, Arbor Plumbi s. Saturni u. s. w. Silberbaum, Eisenbaum, Bleibaum u. s. w. Als Metallbäume wurden früher die aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze durch langsame Reduction in dendritischen Krystallisatio-

Digitized by Google

nen abgeschiedenen Metalle genannt (s. 1ste Aufl. Bd. II, S. 582; 2te Aufl. die betreffenden Metalle **Blei**, **Silber** und **Silberamalgam** u. s. w.).

Arbutin. Ein stickstofffreier indifferenter Körper, aus den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi* schon früher dargestellt, (1852) von **Kawalier**[1]) zuerst näher untersucht. Die Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Substanz giebt, nach **Kawalier**, die Formel $C_{32}H_{22}O_{19}$; **Gerhardt** führt als wahrscheinlicher die Formel $C_{36}H_{24}O_{20}$ an[2]); die von **Kawalier** gegebene Analyse (Kohlenstoff 52,5, Wasserstoff 6,1) stimmt freilich besser zu der ersten Formel (berechnet Kohlenstoff 52,5, Wasserstoff 6,0) als zu der zweiten (berechnet Kohlenstoff 54,0, Wasserstoff 6,0), welche einen bedeutenden Verlust an Kohlenstoff oder eine sehr unreine Substanz voraussetzt, so dass man die, wenn auch einfachere Formel von **Gerhardt** nicht wohl ohne Weiteres annehmen kann. Das krystallisirte Arbutin enthält noch Wasser, und ist $C_{32}H_{22}O_{19} + 2HO$, oder $C_{36}H_{24}O_{20} + 2HO$.

Das Arbutin kann direct aus den trockenen Blättern der Bärentraube mit Aether ausgezogen, oder aus der wässerigen Abkochung dargestellt werden. Im letzteren Fall wird das braungelbe Decoct der Blätter zuerst mit neutralem essigsauren Bleioxyd ausgefällt, um die Gallussäure zu entfernen, das Filtrat soll in einer Retorte abdestillirt und der Rückstand dann mit Schwefelwasserstoffgas behandelt werden. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Syrupsdicke abgedampft, worauf sie nach mehrtägigem Stehen zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach dem Abpressen der Mutterlauge wird die Krystallmasse aus siedendem Wasser mit Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wodurch das reine Arbutin in langen farblosen, meistens zu Büscheln vereinigten Krystallnadeln erhalten wird. Sie haben einen bitteren Geschmack, lösen sich in Wasser, Alkohol oder Aether, welche Lösungen alle neutral reagiren. Bei 100° C. verlieren die Krystalle 2 Aeq. Wasser; bei höherer Temperatur schmelzen sie zu einer farblosen klaren Flüssigkeit und bilden nach dem Erkalten eine amorphe rissige Masse, die aber noch die gleiche Zusammensetzung hat wie das trockene Arbutin.

Die wässerige Lösung der Krystalle wird weder durch Eisenoxydsalze noch durch neutrales oder basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt.

Eine merkwürdige Umsetzung erleidet das Arbutin durch das Emulsin der süssen Mandeln, wie durch ein in den Blättern der Bärentraube selbst enthaltenes, dem Emulsin analoges Ferment. Bringt man eine wässerige Lösung von Arbutin mit Emulsin aus süssen Mandeln zusammen, und lässt das Ganze in einem bedeckten Gefäss an einem warmen Ort mehrere Tage stehen, so wird die Flüssigkeit röthlich, und hinterlässt beim Abdampfen eine bräunliche Masse, aus welcher Aether einen neuen Körper, das **Arctuvin**, auflöst, während Traubenzucker oder ein ähnliches Kohlenhydrat zurückbleibt; das Arbutin hat

[1]) Literatur s. bei **Arctostaphylos**.

[2]) Traité de chim. org. T. IV, p. 266; an diesem Ort steht die Formel $C_{36}H_{22}O_{20}$, und darnach ist auch die procentische Zusammensetzung berechnet; es ist aber wahrscheinlicher, dass hier nur ein Schreibfehler stattfand, und dass **Gerhardt** die besser passende, oben angeführte Formel meinte, wie auch aus der bei dem Arctuvin angeführten Formel zu folgen scheint.

Digitized by Google

sich in diese beiden Körper gespalten. Je nachdem man die Forme von Kawalier oder die von Gerhardt für das Arbutin nimmt, ist di des Arctuvins $C_{20}H_{10}O_7$ oder $C_{24}H_{12}O_8$ [1]).

$$C_{32}H_{22}O_{19} = C_{20}H_{10}O_7 + C_{12}H_{12}O_{12}$$

oder

$$\underbrace{C_{36}H_{24}O_{20}}_{\text{Arbutin}} = \underbrace{C_{24}H_{12}O_8}_{\text{Arctuvin}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Glucose.}}$$

Das Arctuvin wird durch Abdampfen der ätherischen Lösung un wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol mit Zusatz von Thierkohl in farblosen Krystallen erhalten, welche oft 4 bis 6 Linien lange und bis 4 Linien dicke vierseitige Prismen bilden. Es schmeckt bitterlic süss und löst sich leicht in Wasser, Alkohol oder Aether. Die Kry stalle zeigen bei 100° C. keine Gewichtsverminderung, sie schmelze bei höherer Temperatur und sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen ohn sich zu zersetzen.

Die wässerige Lösung von Arctuvin wird auf Zusatz von etwa Ammoniak durch basisch-essigsaures Bleioxyd weiss gefällt, der Nie derschlag färbt sich aber bald braun. Wird Eisenchlorid tropfenweis zu der wässerigen Lösung gesetzt, so färbt sie sich zuerst blau, abe bald grün und bläulich gelb.

Ammoniakgas färbt das Arctuvin bei Zutritt von Luft schwarz, in dem sich unter Aufnahme von Stickstoff und Sauerstoff ein neue Körper, das Arctuveïn, bildet, dessen Formel, nach Kawalier $C_{20}H_{10}N_3O_{20}$ ist. Dieser Körper ist bei 100° C. getrocknet nach den Zerreiben ein graues Pulver; beim Befeuchten mit Wasser wird es wie der schwarz.

Wird doppelt-chromsaures Kali zu in Wasser gelöstem Arctuvi gesetzt, so findet sogleich eine Oxydation statt; der anfangs entstehend braune Niederschlag löst sich beim Kochen mit überschüssigem sau rem chromsauren Kali mit dunkelbraunrother Farbe; wird die erkaltet Flüssigkeit filtrirt, so schlägt Salzsäure schwarzbraune Flocken eine Chromoxydverbindung von nicht ganz constanter Zusammensetzung nie der, für welche Kawalier die Formel $5\,Cr_2O_3 + 2\,C_{20}H_{13}O_{25} + HO$ annimmt. *Fe.*

Arcanum (Geheimmittel). Ein Name, der früher, in de Zeiten der Geheimnisskrämerei, vielen als Heilmittel benutzten un nicht selten auf ganz unzweckmässigem Wege bereiteten chemische Präparaten beigelegt wurde. So hatte man ein *Arcanum corallinu* (Quecksilberoxyd), *Arcanum cosmeticum* (Wismuthpräcipitat), *Arcanu Tartari* (essigsaures Kali), *Arcanum duplicatum* (schwefelsaures Ka wenn es bei der Salpetersäuredestillation gewonnen war); der letzter Name nur ist noch gebräuchlich. *P.*

Archil, syn. für **Orseille**.

[1]) Kawalier giebt als gefunden an: Berechnet

	gefunden	$C_{20}H_{10}O_7$	$C_{24}H_{12}O_8$
Kohlenstoff . . .	64,4	64,5	65,4
Wasserstoff . . .	5,6	5,4	5,4
Sauerstoff	30,0	30,0	29,2.

Digitized by Google

Arctostaphylos uva ursi Spr. Die Blätter dieser Pflanze, das sogenannte *Herba uva ursi* geben mit Wasser abgekocht eine Flüssigkeit, welche, ausser etwas Gerbsäure, viel Gallussäure enthält, daher auch wohl zur Darstellung von Dinte verwendet ist. Ausser diesen Säuren enthält die Abkochung der Blätter, nach Kawalier[1]), Arbutin neben etwas Zucker, Ericolin und eine harzartige Substanz; ausserdem noch Wachs, Fett, Chlorophyll, Pflanzenfaser und einen dem Emulsin ähnlichen Körper, der die Fähigkeit hat eine Umsetzung des Arbutins hervorzurufen. Aus der bei der Darstellung des Arbutins (s. d.) erhaltenen Mutterlauge wird beim Erwärmen mit Salzsäure das Harz ausgeschieden; es ist spröde, fast schwarz, nach dem Zerreiben dunkelbraun, und soll die Formel $C_{40}H_{17}O_{15}$, vielleicht $C_{40}H_{18}O_{16}$ haben. Ausser diesen genannten Stoffen fand H. Trommsdorff[2]) in den Blättern neben Arbutin noch eine andere krystallisirbare, durch Aether ausziehbare Substanz, das Urson (s. d.). *Fe.*

Arctuveïn, **Arctuvin** s. Arbutin.

Arekanüsse. Die Früchte der Arekapalme (*Areka catechu* L.) enthalten hauptsächlich Gerbsäure (*Catechu*) und Gallussäure, dann essigsaures Ammoniak, Fette, Oel, Gummi, stickstoffhaltende Substanzen und einen rothen Farbestoff, das Arekaroth, welches braunroth ist, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in kaltem Wasser und in Aether, löslich in kochendem Wasser und in alkalischen Flüssigkeiten, durch Säuren daraus fällbar; Salpetersäure damit gekocht giebt Oxalsäure (Morin[3]). *Fe.*

Arendalit s. Epidot.

Arenilla (als Diminutiv von *Arena*, Sand) soll als Bezeichnung gebraucht werden für ein unreines Kupferchlorid, welches in Peru gemahlen als Streusand benutzt wird.

Arethase nennt Laurent das von Bunsen beschriebene, nicht näher untersuchte Zersetzungsproduct von Chlorkakodyl mit alkoholischer Kalilösung (s. Arsenmethyl).

Arfvedsonit s. Hornblende 1ste Aufl. Bd. III, S. 914.

Argensulfid s. Ammoniumrhodanür Bd. I, S. 747.

Argentan s. Neusilber.

Argentine ist ein mit Kiesel gemengter Schieferspath (s. Kalkspath) von Southampton und Williamsburgh in Massachusets genannt worden.

Argentit, syn. für Silberglanz.

[1]) Berichte d. Wien. Akad. Bd. IX, S. 290; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 356; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 193; Pharm. Centralbl. 1852, S. 761; Chem. Gaz. 1853, p. 61; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 683.
[2]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXXX, S. 273; Pharm. Centralbl. 1855, S. 115.
[3]) Journ. de pharm. T. VIII, p. 449.

Digitized by Google

Argillium (von *argilla*, Thon), syn. mit Aluminium

Argyritis oder Silberglätte s. Bleioxyd.

Argyrolith[1]). Unter diesem Namen sind in Frankreich Gegenstände in den Handel gebracht, welche, nach Junot und Barse' Angaben, mit metallischem Wolfram überzogen sein sollten, die bei genauer chemischer Untersuchung sich aber nur schwach versilbert zeigten, wie Balard in einem ausführlichen Bericht der Pariser Akademi mittheilte. *Fe.*

Aricin, Cusconin, Cusco-Cinchonin, Cinchovatin Chinovatin, Quinovin. Eine der in den Chinarinden vorkommenden Pflanzenbasen. Die Formel dieses China-Alkaloids ist, nach Pelletier[2]), $C_{20}H_{12}NO_3$, darnach unterschiede es sich vom Chini ($C_{20}H_{12}NO_2$) nur durch den grösseren Sauerstoffgehalt; Manzini[3] berechnete aus seinen Resultaten für das Chinovatin die Forme $C_{46}H_{27}N_2O_8$; und Gerhardt nimmt, weil hier nach seinen Ansichte die Anzahl der Wasserstoffäquivalente eine gerade Zahl sein mus die Formel $C_{46}H_{26}N_2O_8$; darnach wäre das Aricin isomer mit dem i seinen Eigenschaften so verschiedenen Brucin. Die Formel von Pelletier und die von Gerhardt differiren hauptsächlich im Stickstoff gehalt, durch dessen genauere Bestimmung man die Richtigkeit de einen oder der anderen Formel bestimmen muss, die bis jetzt vorlie genden Resultate geben nachstehende Zahlen:

Stickstoff in 100 Theilen Aricin

berechnet:		gefunden:	
Pelletier	Gerhardt	Pelletier	Manzini
8,2	7,1	8,0	7,2 bis 7,6.

Die Base ward zuerst von Pelletier und Corriol (1828) dar gestellt aus einer sogenannten falschen Calisayarinde, einer Arica oder Cusco-Chinarinde, von unbekannter Abstammung, die aus der Hafen Arica in der peruanischen Provinz Arequipa nach Europa ge bracht ward, weshalb die Base zuerst den Namen Aricin erhielt. Le verköhn[4]), der die Base fast zu gleicher Zeit in der Cusco-China fan nannte sie Cusconin. 1842 stellte Manzini aus der hellen Jaen oder Tenchina das Chinovatin dar, von dem Winkler[5]) alsbal (1843) nachwies, dass es mit dem Aricin identisch sei.

Zur Darstellung des Aricins aus der Cusco- oder Tenchina be folgt man genau ein gleiches Verfahren, wie bei der Gewinnung vo Chinin aus der braunen Chinarinde; man zieht die Rinde mit Alkoho aus, setzt dann Kalkbrei bis zur Entfärbung zu, und verdampft, wobe unreines Aricin krystallisirt, das durch Waschen mit Aether von eine fettartigen Substanz befreit werden muss. Besser kocht man die gepu

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XLI, p. 1069; T. LXII, p. 241. — [2]) Journ. d pharm. T. XV, p. 575; Annal. de chim. et phys. [2.] T. LI, p. 185; Berzelius Jahresber. Bd. XIII, S. 265. — [3]) Journ. de pharm. [3.] T. II, p. 95; Annal. d chim. et phys. [3.] T. VI, p. 127. Berzelius' Jahresber. Bd. XXIII, S. 371. — [4]) Buchn. Repertor. Bd. XXXIII, S. 353. — [5]) Buchn. Repert. [2.] Bd. XXX S. 294; Bd. XLII, S. 25 u. 281; [3.] Bd. I, S. 11; Berzelius' Jahresber. Bd XXIV, S. 403.

Digitized by Google

rte Rinde wiederholt mit angesäuertem Wasser aus, fällt die Abkochung mit Kalkbrei, und zieht den Niederschlag mit starkem kochenden Alkohol aus; aus der siedend filtrirten weingeistigen Flüssigkeit scheidet sich beim Stehen, vollständig beim Abdampfen stark gefärbtes Aricin aus; es wird in wenig überschüssiger Salzsäure gelöst, und dann mit Ammoniak gefällt, nachdem zuerst durch Zusatz einer concentrirten Kochsalzlösung die Farbstoffe abgeschieden sind. Der Niederschlag giebt dann beim Lösen in Alkohol und Behandeln mit Thierkohle reines Aricin.

Winkler reinigt das unreine Alkaloid von einem gelben hartnäckig anhängenden Harz dadurch, dass er aus der Lösung desselben in Essigsäure mit basisch-essigsaurem Blei und Zusatz von etwas Thierkohle die Farbstoffe fällt, und aus dem farblosen Filtrat mit Ammoniak das Aricin niederschlägt, das dann durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Das Aricin bildet lange weisse glänzende durchscheinende Nadeln, es ist geruchlos, wegen seiner geringen Löslichkeit scheint es im Anfang geschmacklos, allmälig zeigt es aber einen bitteren Geschmack, der zugleich etwas herb und brennend ist; es ist fast unlöslich in Wasser, löst sich ziemlich leicht in Aether und sehr leicht in siedendem Alkohol. Die grössere Länge der Krystalle, die leichtere Löslichkeit in Alkohol und besonders in Aether, unterscheiden das Aricin von dem ähnlichen Cinchonin. Es löst sich auch etwas in flüssigem Ammoniak, aus welcher Lösung es beim Verdampfen krystallisirt. Das Aricin enthält kein Krystallwasser, bei 185° bis 190° C. schmilzt es, ohne sein Gewicht zu vermindern, zu einer bräunlichen, nach dem Erkalten amorphen Masse. Bei höherer Temperatur wird es vollständig zersetzt, unter Bildung höchst übelriechender gasförmiger Producte.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Aricins gegen concentrirte oder nicht zu verdünnte Salpetersäure, worin es sich mit grüner, nach der Concentration der Säure mehr oder weniger dunkeler Farbe löst; ganz verdünnte Salpetersäure zeigt diese Einwirkung nicht. Diese Reaction unterscheidet das Aricin bestimmt von Chinin und Cinchonin, die mit Salpetersäure keine gefärbte Lösung geben.

Das Aricin ist eine schwache Base, die weingeistige Lösung soll Veilchensyrup grün färben, und rothe Lackmustinctur röthen; es verbindet sich direct mit den Säuren zu Salzen, welche leicht krystallisirbar und von bitterem Geschmack sind, und sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen. Die Salze werden durch Jodkalium, durch Goldchlorid, Platinchlorid und andere Metallchloride gefällt. Aus den gelösten Salzen fällt Ammoniak das Aricin in Flocken, die aber nach mehrtägigem Stehen in der Flüssigkeit krystallinisch werden; überschüssiges Ammoniak löst einen Theil des Niederschlages wieder auf.

Chlorwasserstoff-Aricin, $C_{46}H_{26}N_2O_8 . HCl$, bildet sich leicht beim Auflösen von Aricin in Weingeist mit Zusatz von etwas Salzsäure, und krystallisirt beim Erkalten der siedenden Lösung. Das Salz enthält Krystallwasser, das schon beim Trocknen im Vacuum entweicht.

Das Platindoppelsalz, $C_{46}H_{26}N_2O_8 . HCl + PtCl_2$, wird aus der Lösung des Chlorwasserstoff-Aricins auf Zusatz von Platinchlorid als ein citrongelber Niederschlag abgeschieden; es ist wenig löslich in Wasser,

Digitized by Google

löst sich viel leichter in Alkohol, und wird durch Verdampfen desselben in krystallinischen Blättchen erhalten.

Bei der Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf Aricin, erhitzt sich die Masse, wodurch ein Theil der Base zersetzt wird.

Jodwasserstoff-Aricin, $C_{46}H_{26}N_2O_8 . HI$, wird durch Auflösen von Aricin in etwas überschüssiger, sehr verdünnter Lösung von Jodwasserstoff in der Wärme erhalten; beim Erkalten krystallisirt das Salz in citrongelben wasserfreien Nadeln, die sich wenig in Wasser, leichter in heissem Weingeist lösen, und bei 250° C. schmelzen, aber dabei sich zugleich zersetzen.

Schwefelsaures Aricin bildet sich direct beim Zusammenbringen von Säure und Base; bei Anwendung von nicht zu viel Säure wird ein neutrales Salz erhalten, welches in heissem Wasser löslich ist, beim Erkalten dieser Lösung bilden sich aber nicht wieder Krystalle, sondern die Flüssigkeit erstarrt zu einer weisslichen Gallerte, die allmälig zu einer durchscheinenden hornartigen Masse eintrocknet, welche in kochendem Wasser wieder zu einer Gallerte aufquillt. Aus der Lösung in Alkohol soll das Salz krystallisirt erhalten werden können.

Saures Salz, $C_{46}H_{26}N_2O_8, HO . SO_3 + HO . SO_3$ nach Manzini, soll beim Auflösen der Base in etwas überschüssiger Säure erhalten werden; es krystallisirt in platten glänzenden Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten. Es bildet mit Wasser keine Gallerte.

Weder das Aricin noch die Aricinsalze haben bis jetzt Anwendung als Arzneimittel gefunden, noch sind Versuche über ihre medicinische Wirksamkeit angestellt. *Fe.*

Aridium, (Ἄρης, Mars, und εἶδος, die Beschaffenheit) nannte Ullgren ein wie er glaubte eigenthümliches Metall, welches er aus dem Chromeisenstein von Rörås und einigen anderen Eisenerzen abscheiden konnte. Er stellte es dar, indem er die Lösung der Erze in Salzsäure, nach Abscheidung der Kieselsäure, mit Schwefelwasserstoff behandelte, das Filtrat mittelst Chlor oxydirte und mit kaustischem Kali ausfällte, den Niederschlag mit chlorsaurem Kali schmolz und den im Wasser unlöslichen Theil in Salzsäure löste, und nochmals mit Aetzkali fällte. Die Lösung des Niederschlags in Salzsäure mit essigsaurem Natron versetzt und gekocht, giebt einen hellrothen pulverförmigen Niederschlag, der nochmals in Salzsäure gelöst und dann mit Ammoniak gefällt wird; der so erhaltene schwarzbraune Niederschlag von Aridium haltendem Eisenoxyd in Salpetersäure wieder gelöst und mit der nöthigen Menge Schwefelsäure behandelt, giebt eine weisse krystallinische Masse, welche in starkem Alkohol gelöst und dann mit viel Aether versetzt wird; aus der von dem braunen öligen Niederschlag abgegossenen ätherischen Lösung krystallisirt beim längeren Stehen schwefelsaures Aridiumoxyd in kleinen warzenförmigen Krystallen.

Wird der schwarzbraune, durch Ammoniak entstandene Niederschlag von Aridium haltendem Eisenoxyd in Wasserstoff reducirt, so löst verdünnte Salpetersäure aus dem Rückstande das Eisen und es bleibt ein schwarzer magnetischer Rückstand, der sich in Salzsäure ohne Gasentwickelung löst und der, nach Ullgren, ein niedriges Oxyd von Aridium

---

[1]) Ofversigt af Vetensk. Ak. Förhandl. 1850, S. 55; Pharm. Centralbl. 1850 S. 417; Jahrb. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 328.

Digitized by Google

ist. Mit Cyankalium im Kohlentiegel bei starker Hitze behandelt, bildet es eine eisengraue zusammengesinterte, nur theilweise geschmolzene Masse. Von den Reactionen des neuen Metalls hebt Ullgren hervor, dass die Lösung des Oxyds in Salzsäure beim Abdampfen einen amorphen citrongelben Rückstand, und dass dessen Lösung auf Zusatz von essigsaurem Natron beim Erhitzen einen braunvioletten Niederschlag gebe. Bahr[1]), der versuchte, das neue Metall aus dem Chromeisenstein von Röräs darzustellen, erhielt nur Eisen, welches etwas Phosphor, und wahrscheinlich auch Chrom enthielt, wornach das vermeintlich neue Metall also unreines Eisen ist. *Fe.*

Aristolochia clematitis L. Die Wurzel dieser Pflanze, die *Radix aristolochiae long. vulgar.* war früher als ein wirksames Heilmittel im Gebrauch, und zeichnet sich durch einen scharfen bitteren Geschmack aus. Sie ist wiederholt untersucht, aber die Ergebnisse der früheren wie der späteren Untersuchungen haben jedenfalls einen sehr geringen Werth. Die neuesten auch ganz unvollständigen Untersuchungen der Wurzel sind von Winckler[2]), von Frickinger[3]) und von Walz[4]); die Resultate sind unbedeutend.

Bei der Destillation der Wurzel mit Wasser geht mit dem Wasser ein goldgelbes ätherisches Oel von 0,903 specif. Gewicht über, etwa 0,004 der Wurzel, welchem nach wenig übereinstimmenden Analysen Walz die Formel $C_{11}H_8O_3$ giebt.

Neben dem Oel geht eine in Wasser lösliche flüchtige Säure über, deren Eigenthümlichkeit nicht erwiesen ist, der Walz aber einstweilen den Namen Aristolochinsäure giebt. Das Barytsalz dieser Säure soll der Zusammensetzung nach sein $= 2BaO.C_8H_5O_9$ (?), und das Bleisalz soll nach dem Trocknen ein Gemenge von essigsaurem und ameisensaurem Salz sein (?).

Aus dem wässerigen Auszug der Wurzel stellte Walz einen dem Aristolochin (s. d. Art.) von Chevallier sehr ähnlichen, jedenfalls unreinen Körper dar, den er Clematidin nennt.

Frickinger giebt an, dass er neben einem bitteren nicht krystallisirbaren Körper einen gelben krystallisirbaren Körper erhalten habe, den er Aristolochiengelb nennt; ob nun der Bitterstoff oder der krystallisirte Farbstoff mit dem Aristolochin von Chevallier, oder Clematidin von Walz identisch ist, lässt sich nach den vorliegenden Thatsachen nicht erkennen.

Ferner enthält die Wurzel ein in Aether und ein in Alkohol lösliches Harz.

Die Aschenbestandtheile der Wurzel sind: Kali 10,3; Natron 4,2; Chlornatrium 8,6; Kalk 9,1; Magnesia 3,0; Phosphorsäure 14,2; Schwefelsäure 1,4; Eisenoxyd 3,1; Kieselsäure 4,5; Sand, Kohle und Kohlensäure 43,5 (Walz).

Aristolochia serpentaria. Die Wurzel, welche früher einen grossen Ruf als Heilmittel hatte, ist jetzt fast obsolet. Sie ist früher von Buchholz, später von Chevallier untersucht, die Unter-

---

[1]) Ofversigt af Vetensk. Ak. Förhandl. 1852, S. 161; Pharm. Centrabl. 1853, S. 400; Jahrb. v. Liebig u. Kopp; 1853, S. 371. — [2]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XIX; S. 71. — [3]) Buchn. Repertor [3.] Bd. VII, S. 1. — [4]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXIV, S. 65, u. Bd. XXVI, S. 65.

Digitized by Google

suchung ist nicht vollständiger als die der *Aristol. clemat.* Chevallier glaubt, dass der wirksame Bestandtheil der Wurzel der von ihm als Aristolochin bezeichnete Körper sei. Ausserdem enthält die Wurzel auch ätherisches Oel, Harze, Gummi u. s. w. wie die *Radix aristoloch. long. vulgar.* *Fe.*

Aristolochiengelb
Aristolochinsäure } s. Aristolochia clematitis.

Aristolochin nennt Chevallier [1]) eine Substanz, welche er aus der Wurzel von *Aristolochia serpentaria*, wenn auch unrein, darstellte, und die er für den wirksamen Bestandtheil dieser früher als sehr heilkräftig geschätzten, jetzt fast obsoleten Wurzel hält. Zur Abscheidung dieses Körpers wurde die wässerige Abkochung der Wurzel mit Bleizuckerlösung ausgefällt, und der gewaschene und getrocknete Niederschlag mit heissem Alkohol ausgezogen; das abgedampfte alkoholische Extract giebt, mit Wasser behandelt, eine goldgelbe wässerige Lösung, die gerade das Aristolochin enthalten soll, während ein fremdes Harz zurückbleibt.

Der so erhaltene unreine Körper, der Aristolochin genannt ist, schmeckt sehr bitter und bewirkt ein reizendes Gefühl im Schlunde, löst sich in Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe; seine Lösung wird durch Zusatz von Alkalien gebräunt; sie wird von Bleiessig gefällt, aber nicht von Bleizucker (?), von Quecksilberchlorid, Silbersalz, Kupfervitriol und Eisenvitriol.

Walz [2]) hat nun später aus der Wurzel der *Aristolochia Clematitis* L. nach ganz ähnlichem Verfahren wie Chevallier eine amorphe Substanz dargestellt, indem er den mit Wasser und ganz wenig Ammoniak bereiteten Auszug der Wurzeln mit Bleizucker fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit Weingeist und Schwefelsäure zersetzt, und dann den Ueberschuss an Säure durch Baryt fortnimmt, den Rückstand eindampft, mit Aether das Harz auszieht und den Rückstand in Wasser löst. Er erhält so eine bittere aloeartig schmeckende goldgelbe Substanz, welche sich in 200 Thln. kaltem, und 50 Thln. heissem Wasser löst, in Alkohol leichtlöslich, in Aether unlöslich ist. Salze machen es in Wasser löslich, Alkalien färben die Lösung bräunlich. Bleizucker, Bleiessig fällen die wässerige Lösung; andere Salze, Silbersalz, Kupfersalz, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid geben zuerst nur eine Färbung, nach einiger Zeit einen mehr oder weniger starken Niederschlag. Walz nennt diesen Körper Clematidin und giebt ihm die Formel $C_9H_5O_6$; unzweifelhaft hat er ebensowohl wie Chevallier eine unreine Substanz gehabt, und beide sind wohl im Wesentlichen identisch. *Fe.*

Arkanit, syn. für das natürlich vorkommende schwefelsaure Kali (nach dessen altem Namen *Arcanum duplicatum*), von Hausmann Glaserit genannt.

Arkansit, syn. Brookit.

Arki s. Arsa.

[1]) Journ. de pharm. T. V, p. 565. — [2]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXIV, S. 65, u. Bd. XXVI, S. 65.

Digitized by Google

Arkose, ein Feldspathsandstein, von oft porphyrartiger Structur, der bei Poivin in den Vogesen sich findet, und der, nach Delesse [1]), durch Aufnahme der Bestandtheile von Feldspath und Hyalith auf nassem Wege metamorphosirt ist, und nach oben allmälig in den Vogesensandstein, nach unten in Granit übergeht. *Fe.*

Arktizit s. Wernerit.

Armenischer Stein (*Lapis Armenius. — Pierre d'Arménie. — Arménite*) wurde ehemals ein Gemenge aus erdiger Kupferlasur und Kalkstein, zuweilen mit Kupfer- oder Eisenkies, oder ein durch Kupferlasur blaugefärbter Quarz genannt.

Armentum album, veralteter Name für Bleiweiss.

Arnicin. Die Blumen der *Arnica montana* sind wiederholt untersucht, und verschiedene Chemiker haben meist noch unreine und verschiedenartige Substanzen, die sie daraus darstellten, als Arnicin benannt; ob die Blumen einen basischen Körper überhaupt enthalten, ob wirklich ein Arnicin existirt, ist aber durchaus noch problematisch.

Aeltere Untersuchungen über die Blumen und Wurzeln der Arnica von Weber [2]), von Pfaff [3]) und von Weissenburger [4]) haben keine hier erwähnenswerthen Resultate geliefert. Chevallier und Lassaigne [5]) zogen das wässerige Extract der Blumen mit Alkohol aus, lösten den beim Abdampfen bleibenden Rückstand mit neutralem essigsauren Blei, und dampften das Filtrat ab; der unreine braune amorphe Rückstand ist von ihnen Arnicin genannt; er schmeckt bitter, scharf und ekelerregend, er ist in Wasser und Alkohol löslich, und die Lösung wird durch Galläpfeltinctur sowie durch basisch-essigsaures Bleioxyd, aber nicht durch andere Metallsalze gefällt. Ob diese Substanz aus den Arnicablumen, wie Chevallier und Lassaigne annehmen, mit dem sogenannten Cytisin (aus *Cytisus laburnum*) oder mit dem Cathartin der Sennesblätter identisch sei, lässt sich bei so unreinen Substanzen nicht entscheiden.

Später will dann Lebourdais [6]) ein Arnicin dargestellt haben, indem er einen concentrirten Aufguss der Blumen durch Thierkohle filtrirte, und die gewaschene und getrocknete Kohle mit Alkohol auskochte. Beim Verdampfen der Flüssigkeit bleibt dann eine terpentinartige Substanz, welche sehr bitter schmeckt, in Wasser sehr wenig, in Alkohol dagegen sehr leicht löslich und vollkommen neutral ist. Die Lösung wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt, daher dessen Anwendung bei der Darstellung des Arnicins nicht statthaft ist.

Endlich giebt Bastick [7]) an, auch aus den Blüthen der *Arnica montana* ein Arnicin dargestellt zu haben, von schwach bitterem Geschmack und den Geruch von Biebergeil, welches stark alkalisch reagiren und nicht flüchtig sein soll; seine Verbindung mit Chlorwasserstoff soll in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisiren.

Man sieht, die Angaben sind zum Theil sich widersprechend und

---

[1]) Arch. des sc. phys. et nat. de Genève. T. VII, p. 177. — [2]) Trommsdorff's Journ. XVIII, Hft. 2. S. 153. — [3]) Syst. der Mat. med. Bd. III, S. 209. — [4]) Geiger's Magaz. Bd. XXXIV, S. 178. — [5]) Journ. de pharm. T. V, p. 248. — [6]) Annales de chim. et phys. [3.] T. XXIV, p. 63. — [7]) Pharm. Journ. trans. Vol. X, p. 386.

Digitized by Google

sehr unvollständig, so dass es noch dahin gestellt bleiben muss, ob die *Arnica montana* wirklich eine organische Base enthält; bis jetzt ist wenigstens mit Sicherheit nichts von einem Arnicin bekannt. *Fe.*

Aroma (Gewürz) nennt man im Allgemeinen die Ursache des angenehmen Geruchs, besonders von pflanzlichen Substanzen. In der Regel sind es ätherische Oele, zuweilen Aetherarten oder verwandte Stoffe, die das Arom einer zusammengesetzteren Substanz ausmachen. *P.*

Aroph, ein Name, der aus den ersten Buchstaben der Worte Aro(ma) und ph(ilosphorum) durch Zusammenziehung gebildet sein soll, diente bei den Alchemisten als Bezeichnung für verschiedene Flüssigkeiten; Aroph Helmontii ward eine mit Kanariensect bereitete Safrantinctur genannt; Aroph Paracelsi eine auf sehr umständliche Weise dargestellte Lösung von Eisensalmiak (Ammonium-Eisenchlorid). *(P.) Fe.*

Arquerit. Ein nach dem Fundort, Arqueros in der Provinz Coquimbo in Chili, so benanntes Silberamalgam, nach Domeyko von der Formel $Ag_6\,Hg$, welches dort in glänzenden regelmässigen Octaëdern vorkommt, oder in derben matten Massen; es ist silberweiss, lässt sich mit dem Messer schneiden, sein specif. Gewicht = 10,8 (s. Bd. I, S. 650).

Arragonit, Aragonit, Rhombischer kohlensaurer Kalk, Prismatisches Kalkhaloid von Mohs, *Arragon*, *Arragonite*, *Arragon spar*. Dieses Mineral, nach dem Vorkommen in Arragonien benannt, findet sich theils in Krystallen als Arragonitspath, theils in krystallinischen Massen faserig oder strahlig, als faseriger oder strahliger Arragonit, oder als Absatz heisser Quellen im Sprudelstein oder Sinter derselben. Er hat eine Härte von 3,5 bis 4,0; sein specif. Gewicht ist im gepulverten Zustande 2,92 bis 3,0; grössere Stücke zeigen oft ein geringeres Gewicht bis 2,77.

Der Arragonitspath (Igloit) findet sich in Krystallen, deren Grundform eine gerade rhombische Säule (ein- und zweiaxig) ist, mit Winkeln von 116° 16′ und 63° 44′; fast immer finden sich Zwillinge oder spiessige nadelförmige Krystalle, oder krystallinische Massen mit stängliger Absonderung. Die Arragonitkrystalle sind selten farblos, meistens mannigfach gefärbt: gelblich, grünlich, röthlich, braun, grau u. s. w.; sie haben Glasglanz, auf glühendem Eisenblech zeigt sich das Pulver phosphorescirend. Der Arragonit findet sich an vielen Orten, besonders auf Klüften und in Blasenräumen neuerer vulkanischer Gesteine, besonders des Basalts: in Böhmen, Ungarn, Schottland, den Faröern u. s. w.; im Dolerit am Kaiserstuhl im Breisgau; im Gneiss und Syenit bei Dresden und in Nordamerika; in der Lava des Aetna und Vesuvs; im Thon und Gyps in Arragonien; im Muschelkalk in Württemberg; in Mergelablagerungen in Böhmen u. s. w.

Strahliger Arragonit sind derbe Massen mit strahligem oder feinstängligem Gefüge; er findet sich besonders am Kaiserstuhl im Breisgau, bei Gergovia in der Auvergne, in Schottland u. s. w.

Faseriger Arragonit oder Eisenblüthe kommt theils in kugelförmigen oder nierenförmigen, oder in stalaktitischen Massen mit faserigem oder blätterigem Gefüge vor; er zeigt Perlmutterglanz, findet sich auf Eisenlagerstätten in Kärnthen und Steyermark, Ungarn, Siebenbürgen.

Digitized by Google

Der Sprudelstein, der Absatz heisser Quellen, enthält neben Arragonit öfter auch Kalkspath; er bildet faserige Massen, und findet sich als Absatz des Sprudels in Carlsbad (Temperatur 71° C.), der heissen Quelle auf Thermia (56° C.), der grossen Quelle (76° C.) auf Euboea zu Aedepsos in den Bädern des Herakles, und des dortigen Sprudels (84° C.), der besonders schöne Sprudelsteine liefert.

Die Bergmilch (Montmilch, *Chaux carbonaté pulver.*, *Rock-milk*) ist nach H. Rose Arragonit gemengt mit Kreide; unter dem Mikroskop erkennt man neben den Krystallen des Arragonits die Kügelchen der Kreide; sie findet sich in dicken schwammartigen, kugel- oder nierenförmigen Massen oder als Anflug, in Höhlungen von Kalksteinen in Württemberg, der Schweiz, Böhmen etc. Ihr specif. Gewicht ist 2,72 bis 2,82. Sie enthält Spuren organischer Theile und hinterlässt nach dem Glühen bei Abschluss der Luft etwas Kohle.

Der Schaumkalk, bisher zum Kalkspath gerechnet, ist nach G. Rose Arragonit als Pseudomorphose nach Gyps. Er findet sich theils in Formen des Gypses, theils als krystallinische oder blättrige weisse oder gelblich-weisse Masse; die Krystalle zeigen auf den Spaltungsflächen starken Perlmutterglanz; mit Wasser ausgekocht, hat er ein specif. Gewicht von 2,98. Bei Hettstädt und Sangerhausen im Mannsfeldischen, bei Wiederstädt in Thüringen u. a. m.

Alm oder Alben ist ein der Bergmilch ähnliches Mineral, welches sich in grosser Ausdehnung im südlichen Bayern findet, wo es allgemein die oft bis zu mehreren Fuss mächtige Unterlage der Wiesenmoore bildet, so des Erdinger Moores u. a.

Auch die Osteocolla oder der Beinbruchstein ist ein mit Sand und organischen Resten gemengter kohlensaurer Kalk, der sich um vermodernde Wurzeln ansetzt und so die eigenthümlichen Formen annimmt; er findet sich in der Nähe von Berlin; sein specif. Gewicht ist 2,82; unter dem Mikroskop sind die Formen des Arragonits neben körnigen Massen zu erkennen.

Der Arragonit ist kohlensaurer Kalk, zum Theil reiner; häufig, aber nicht immer, enthält er geringe Mengen des isomorphen kohlensauren Strontians beigemengt, am meisten (bis gegen 4 Proc.) der von Molina; ausserdem enthält er auch wohl geringe Mengen Magnesia, Eisenoxydul u. s. w. Eine besondere Varietät des Arragonits, der Tarnowitzit, nach dem Fundort Tarnowitz in Oberschlesien, enthält 3,86 Procent kohlensaures Bleioxyd, welches hier auch als vicarirender Bestandtheil auftritt. Das Mineral zeigt daher im Wesentlichen die Eigenschaften des kohlensauren Kalks in Hinsicht auf das Verhalten beim Glühen, wobei reiner Kalk erhalten wird, und gegen Säuren, worin es sich unter Aufbrausen löst.

Der Arragonit ist daher den chemischen Bestandtheilen nach identisch mit dem krystallographisch und mineralogisch so wesentlich verschiedenen Kalkspath; der kohlensaure Kalk ist also dimorph und bietet eines der am frühsten constatirten Beispiele von Dimorphismus (s. d. Art.). Ehe man sich von der Thatsache überzeugt hatte, dass derselbe Körper in Formen, die zwei verschiedenen Krystallsystemen angehören, auftreten könne, glaubte man, dass die verschiedenen Formen allein von verschiedenen Bestandtheilen bedingt seien, und da man in dem Arragonit kohlensauren Strontian fand, so nahm man an, dass dieser, wenn auch in geringerer Menge vorhanden, oft weniger als 1 Proc. betragend,

Digitized by Google

doch hier die Krystallform bedinge; diese Annahme ist jetzt schon deshalb nicht mehr statthaft, weil man später Arragonite gefunden hat, welche statt kohlensauren Strontian, andere kohlensaure Salze und auch solche, die keine merkbaren Mengen fremder Substanzen enthalten. Wir nehmen jetzt, auf mannigfache Erfahrungen gestützt, an, dass der kohlensaure Kalk unter bestimmten Umständen als Kalkspath, unter bestimmten als Arragonit krystallisirt.

H. Rose[1]) hat den Arragonit am genauesten studirt; nach ihm hat der kohlensaure Kalk im Arragonit bestimmte physikalische wie chemische Eigenschaften, die ihn charakterisiren. Auch bei scheinbar amorphen Mineralien lässt sich unter dem Mikroskop oft die rhombische Form erkennen, entweder allein oder neben Kalkspath oder Kreide. Der Arragonit zeigt zwei optische Axen, die im violetten Licht unter 20° 25', im rothen Licht unter 19° 44' 40" gegen einander neigen (Rudberg); seine specifische Wärme ist 0,1966 (geringer als die des Kalkspaths). Seine Härte ist 3,5 — 4,0; er ritzt den Kalkspath, wird von diesem aber nicht geritzt; sein specif. Gewicht ist, wenigstens im gepulverten luftfreien Zustande, im Mittel 2,94 bis 2,95. Grössere Arragonitkrystalle verknistern häufig beim Erhitzen, blähen sich dann plötzlich auf und zerfallen zu Pulver. Kleinere Arragonitstücke oder faseriger Arragonit, werden oft nur trübe und mürbe. Das Verknistern soll von einer geringen Menge zwischen den Krystallen mechanisch eingeschlossenem Wasser herrühren; vielleicht ist es nur Folge der Umwandlung des Arragonits in Kalkspath. Der Arragonit verwandelt sich durch das Erhitzen nämlich in ein Aggregat von kleinen Kalkspathrhomboëdern, was die Volumsvermehrung (weil diese specifisch leichter sind) und das Undurchsichtigwerden bedingt; unter dem Mikroskop lässt sich die Umänderung häufig an den Rhomboëdern, leichter, besonders im polarisirten Licht, bei nicht zerfallenden Arragonitvarietäten dadurch erkennen, dass die Krystalle vor dem Erhitzen nur eine Farbe, oder doch in einander übergehende Farben zeigen, während sie nach dem Erhitzen Aggregate nicht parallel gestellter Krystallindividuen sind, und daher verschiedene scharf an einander abschneidende Farben zeigen. Der Arragonit hat nach dem Erhitzen das specif. Gewicht des Kalkspaths. — So mögen die Pseudomorphosen von Kalkspath nach Arragonit, wie sie zuweilen gefunden werden, durch Erhitzen des letzteren Minerals gebildet sein; Mitscherlich beobachtete einen Arragonitkrystall vom Vesuv, der durch Einwirkung der glühenden Lava äusserlich in Kalkspath umgewandelt, im Inneren aber noch Arragonit war.

Der Arragonit soll sich in sehr verdünnter Säure langsamer als Kalkspath lösen; nachdem die Säure einige Zeit eingewirkt hat, ist der Rückstand also vorzugsweise Arragonit.

Wenn es auch unzweifelhaft ist, dass Arragonit unter anderen Umständen krystallisirte als Kalkspath, so kennt man leider diese Umstände noch nicht mit Sicherheit. H. Rose hatte früher, auf ausführliche Versuche gestützt, die Ansicht aufgestellt, dass das Kalkcarbonat sich nur aus heissen Flüssigkeiten in rhombischen Formen, d. h. als Arragonit abscheide. Nach ihm findet sich daher in dem Absatz heisser Quellen der kohlensaure Kalk als Arragonit (s. o.); und wenn man in eine

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLII, S. 363; Bd. XCVII, S. 161; Abhandl. d. Berl. Akadem. d. Wissensch. 1856, S. 1.

Digitized by Google

siedende Lösung von kohlensaurem Ammoniak eine siedende Chlorcalciumlösung giesst, so besteht der Niederschlag aus mikroskopischen Arragonitkrystallen, die aber, längere Zeit unter der kalten Flüssigkeit stehend, zu Kalkspathrhomboëdern werden. Nach Becquerel[1]) bilden sich beim Einwirken von gelöstem doppelt-kohlensauren Natron auf Gyps, auch schon bei gleichbleibender mittlerer Temperatur, bei Anwendung concentrirter Lösung rhombische Arragonitkrystalle, während bei verdünnter Lösung rhomboëdrische Krystalle von Kalkspath entstehen. Nach G. Bischof sind umgekehrt nicht alle Arragonite als aus heissen Quellen abgesetzt anzusehen. Es kann demnach nur als feststehend betrachtet werden, dass manche Arragonite auf nassem Wege bei höherer Temperatur entstanden sind, wie heutigen Tages noch immer sich solche bilden; ob andere Arragonite in anderer und in welcher Weise entstanden sind, bleibt noch nachzuweisen. *Fe.*

Arrak (eigentlich Al Rak) heisst bei uns ein Branntwein von feinem eigenthümlichen Aroma, der seit alten Zeiten in China und Indien meistens aus Reis bereitet wird. In Ostindien scheint der Name überhaupt Branntwein zu bezeichnen. Der Arrak wird noch jetzt zu Goa auf der Küste Malabar, und zu Batavia auf Java in grosser Menge dargestellt, entweder aus Reis mit oder ohne Zusatz von Palmensaft, oder auch aus dem letzteren allein. Der Reis wird gemalzt, die daraus bereitete Meische in Gährung versetzt, und nachdem sie vergohren ist, destillirt; der beste Arrak wird aus dem Zuckersaft (Toddy) der Blüthenkolben von der Cocospalme, der Dattelpalme mit Zusatz von Zucker, Reis und Palmbaumrinde gebrannt. Man unterscheidet einfachen, doppelten und dreifachen Arrak, der doppelte kommt hauptsächlich nach Europa. Er soll zuweilen mit der Schärfe gewisser Seethiere (Holothurien) versetzt sein, um ihn stärker erscheinen zu machen. Die Eigenthümlichkeit des Arraks liegt in seinem Aroma, man hat vielfach versucht dieses nachzubilden; es ist bis jetzt nicht bekannt, dass auf künstlichem Wege allein ein gutes Product erhalten ist, denn obgleich wohl viel künstlicher Arrak verkauft wird, enthält er jedoch meistens wenigstens ächten beigemengt. *Fe.*

Arrow-root[2]), Pfeilwurzelmehl. Unter diesem Namen kommt aus Westindien, von den Südseeinseln und aus Ostindien in zinnernen Kapseln oder in Fässern und Büchsen ein Stärkmehl in den Handel, von welchem die von Bermuda kommende Sorte die geschätzteste ist. Das westindische ist das Stärkmehl der Maranta arundinacea, der westindischen Pfeilwurzel (daher der englische Name *arrow root*, von *arrow*, Pfeil, und *root*, Wurzel) einer in Westindien heimischen Pflanze aus der Ordnung der Marantaceaen. Das sogenannte Tahiti Arrow-root ist Amylum aus dem Wurzelstocke der Tacca pinnatifida, welches übrigens dem gewöhnlichen Arrow-root sehr häufig und zwar in grossen Quantitäten zugesetzt ist (Walpers). Das ostindische Arrow-root soll dagegen von den Wurzelstöcken mehrerer Curcumaarten, nament-

---

[1]) Compt. rend. T. XXIV, p. 29 et 573; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 201 u. 203.

[2]) Literatur: Walpers, Arch. d. Pharm. Bd. LXXI, S. 117. — Groves, Pharm. Journ. Vol. XIII, p. 60. — Mayet, Journ. d. Pharm. [3] T. XI, p. 81.; Pharm. Centrabl. 1847, S. 393. — Scharling, Chevallier Dictionn. d. falsificat. T. I, p. 98. — Guibourt, Hist. d. drogues T. II, p. 356, 3 édit.

Digitized by Google

lich Curcuma angustifolia, leucorrhiza und rubescens gewonnen werden, während das sogenannte Portland Arrow-root von Arum maculatum, und das brasilianische von Jatropha Manihot stammt, und von Guibourt unter dem Namen Moussacha oder Cipipa beschrieben wurde. Auch aus den Wurzelknollen der Arracacha esculenta, den Yamswurzeln (Walpers) und aus den Wurzelknollen einer in Chili vorkommenden noch nicht näher bestimmten Alströmeria wird ein dem Arrow-root ähnliches Stärkmehl in den Handel gebracht. In Bezug auf die Abstammung des Arrow-root ist ferner noch zu erwähnen, dass das ostindische Arrow-root auch den Namen Tikhurmehl führt. Walpers schliesst aus seiner Untersuchung einer grossen Menge käuflicher Arrow-root-Sorten, dass das Stärkmehl der Maranta arundinacea immer den Grundbestandtheil desselben ausmache, doch seien demselben häufig verschiedene andere Arten Stärkemehl, wie Kartoffelstärke, Maisstärke, Stärke von Tacca pinnatifida (welch letzteres für sich als Tahiti Arrow-root in den Handel kommt) und Tapioca beigemengt. Dagegen konnte Walpers im käuflichen Arrow-root nie Stärke von Maranta indica und Weizenstärke finden.

Das westindische Arrow-root ist weiss, geruch- und geschmacklos, und stellt entweder ein feines Pulver oder zusammengebackene weisse Massen dar. Unter dem Fingerdrucke giebt es ein eigenthümliches knirschendes Geräusch von sich, und ist in kaltem Wasser löslich. Beim Anbrühen mit kochendem Wasser giebt es einen vollkommen geruch- und geschmacklosen Kleister. Unter dem Mikroskop erscheinen die Stärkemehlkörnchen der Maranta arundinacea denen der Kartoffelstärke sehr ähnlich, doch sind sie kleiner, gedrungener. Der excentrische Kern liegt mehr gegen die Mitte zu, die Schichtenbildung ist undeutlicher (O'Shaugnessy), endlich besitzen die Marantakörnchen einen deutlich sichtbaren einfachen oder dreispaltigen Querriss, welcher vom excentrischen Kern ausgeht (Walpers), der sich jedoch nicht in den Stärkekörnchen der frischen Pflanze findet, und daher durch das Austrocknen entstanden sein mag. Getrocknete Kartoffelstärke zeigt diesen Querriss nicht. Die Gewinnung des Arrow-root ist die des Stärkmehls (s. d.) überhaupt, seine Anwendung die eines erweichenden, demulcirenden Mittels für convalescente Kinder.

Die nach Chevallier vorkommenden Verfälschungen des Arrow-root sind die mit Reis-, Weizen- und Hafermehl, mit Kartoffelstärke, mit Cassava, mit Gyps und Kreide. Verfälschung mit Mehl giebt sich durch die ammoniakalischen Producte bei der trockenen Destillation zu erkennen, Kartoffelstärke durch die mikroskopische Gestalt der Stärkekörnchen, durch die nur theilweise Löslichkeit eines so verfälschten Arrow-root in kaltem Wasser, und durch das folgende von Mayet angegebene Verfahren. Man löst 1 Thl. Kali-Kalk in 3 Thln. Wasser, mischt 5 Thle. dieser Lösung noch mit 6 Thln. Wasser, und rührt 1 Thl. Stärke mit 22 Thln. dieser Mischung an. Kartoffelstärke giebt dabei eine dicke Gallerte, welche opalisirend durchsichtig ist, und nach $^1/_2$ Minute fest wird. Arrow-root giebt ein ganz flüssiges Gemisch, woraus sich leicht Stärke absetzt, und wobei die überstehende Flüssigkeit klar bleibt. Weizenstärke giebt ein Gemisch, das nicht fest wird, opak und milchig bleibt, aber keine Stärke absetzt. Auf diese Weise soll sich, nach Mayet, noch $^1/_{10}$ Kartoffel- und Weizenstärke im Arrow-root

Digitized by Google

entdecken lassen. Nach Scharling entdeckt man die Kartoffelstärke, auch wenn die Menge derselben nur 4 bis 6 Proc. beträgt, auf folgende Weise: man reibt das Arrow-root mit einer Mischung aus gleichen Theilen Salzsäure und Wasser an. Bei Gegenwart von Kartoffelstärke bildet sich ein dicker steifer Mucilago. Gyps- und Kreidezusatz werden durch Einäschern, so wie durch das Gewicht der Asche erkannt. 1000 Gewichtstheile reines Arrow-root geben nicht mehr als 7 Thle. Asche, weniger wie ein Procent. *G. — B.*

Arsa nennen die Tataren einen aus gegohrner Stutenmilch erhaltenen und rectificirten Branntwein. Sie lassen die Milch dazu in Schläuchen von ungegerbten Häuten sauer werden, und unterwerfen dann die saure Milch (tatarisch Kumis oder Kumys; kalmückisch Tschigan), nachdem sie geschüttelt ist, bis sich ein dicker Rahm an der Oberfläche abgeschieden hat, der Destillation; hierzu dient ein sehr roher und unreiner Apparat, der aus einem eisernen Topf mit hölzernem Deckel und hölzernen gebogenen Ableitungsröhren besteht, und dessen Fugen mit Lehm und Mist verstrichen werden. Der so erhaltene schwache Branntwein heisst Araca, nochmals rectificirt, giebt es endlich den Arsa. Die saure gegohrne Milch, der Kumis, soll ein angenehmes Getränk sein, dagegen schmeckt der Arsa höchst unangenehm und ranzig.

Aus Kuhmilch lässt sich durch Gährung eine ähnliche Flüssigkeit wie aus Stutenmilch darstellen, welche durch Destillation einen Milch-Branntwein giebt, den die Kalmücken Airak nennen; Pallas nennt ihn Arki.

Die Bildung von Branntwein erfolgt hier durch Gährung des Milchzuckers, an dem die Stutenmilch reicher ist als die Kuhmilch (vergl. 1ste Aufl. Bd. III, S. 222 u. Bd. V, S. 296). *(P.) Fe.*

Arsarat nennen die Perser eine schlechte Sorte Schellack (Göbel).

Arsen, Arsenik, Scherbenkobalt, Fliegengift, Näpfchencobalt, *Arsenicum, Cobaltum* der Officinen, *Cobaltum crystallisatum, Regulus arsenici*, ἀρσενικὸν des Dioscorides. (Mit σανδαράχη scheint Aristoteles und mit ἀῤῥενικὸν Theophrastus die Verbindung von Arsen mit Schwefel, das *Aurum pigmentum* bezeichnet zu haben.) Sein Zeichen = As; das Aequivalentgewicht 75,0 (oder 937,5); das einfache Atom ist nach Berzelius halb so gross, also = 37,5 (oder 468,7) (Pelouze[1]).

Das Arsen gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften völlig den Metallen, aber seine Verbindungen, welche eine grosse Analogie mit den Verbindungen des Phosphors zeigen, sind Veranlassung gewesen, dass man jetzt es allgemein zu den Metalloiden zählt. Es wurde 1694 von Schröder zuerst aus arseniger Säure dargestellt. Brand (1733) untersuchte seine chemische Natur. Weitere Untersuchungen über das Arsen stellten ferner an, Macquer (1746), Mamet (1773) und Bergmann. Scheele entdeckte 1775 die Arsensäure und das Arsenwasserstoffgas, H. Davy das Wasserstoffarsen, Berzelius untersuchte die stöchiometrischen Verhältnisse des Arsens und seine Schwefelverbindungen.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 205.

Digitized by Google

Früher hielt man das Vorkommen des Arsens für ziemlich beschränkt, obwohl es nicht selten, namentlich als Arsenkies, gefunden wurde; jetzt weiss man jedoch, dass es zu den verbreitetsten Körpern zu zählen ist. Es findet sich gediegen, und zwar nierenförmig, traubig mit krummschaliger oder körniger Absonderung, in undurchsichtigen angelaufenen Massen, in welcher Form es den Namen Scherbenkobalt führt. Wie der Schwefel die Metalle vererzt, so auch das Arsen, damit Arsenmetalle bildend. So finden sich Arsenmangan, Arseneisen, Speiskobalt, Kupfernickel u. a. Diese Arsenmetalle finden sich ferner noch in Verbindung mit Schwefelmetallen, so im Arsenkies ($FeAs + FeS_2$) dem für die Gewinnung des Arsens wichtigen Mineral. Ferner sind noch zu erwähnen einige Schwefelverbindungen des Arsens, das Rauschgelb oder Operment, der Realgar oder Sandarach. Salze der Arsensäuren finden sich häufig da, wo arsenhaltige Erze brechen. Kleine Mengen von Arsen finden sich sehr allgemein in vielen Metallerzen und den darausdargestellten Producten. Man hat gefunden, dass die wenigsten Schwefelsorten ganz frei davon sind, dass bei weitem die meisten Schwefelkiese gar nicht unbeträchtliche Mengen davon enthalten, woher es kam, dass, sobald man anfing, die Schwefelsäure an vielen Orten durch Verbrennung von Schwefelkiesen zu bereiten, Arsen nicht allein in dieser, sondern auch in einer Menge pharmaceutischer Präparate gefunden wurde. Deschamps fand es in sonst reiner Essigsäure, Chevallier in verschiedenen Proben Speiseessig, die zur Verstärkung des Weinessigs mit gereinigter Holzessigsäure versetzt worden waren. Wöhler[1]) fand in Phosphor bis zu $^1/_2$ Procent Arsen, was offenbar auch aus der Schwefelsäure herrühren musste. Die Nachtheile dieser Verunreinigung der Schwefelsäure haben veranlasst, dass sie jetzt häufig davon befreit in den Handel gebracht wird. Auch Salzsäure ist sehr häufig stark arsenhaltig, von der rohen Schwefelsäure herrührend. Später machte Walchner[2]) darauf aufmerksam, dass sehr viele Gusseisensorten geringe Mengen Kupfer und Arsen enthalten; er fand diese Metalle in den meisten natürlichen Eisensteinen, dem Spatheisenstein, denen der Oolith- wie der Juraformation, in den Bohnerzen, dem Sumpferz oder Raseneisenstein, dann in den ockerartigen Absätzen vieler Quellen, in thonigem Ackerboden, vielen Thon- und Mergelarten, auch in mehreren Meteoreisensorten u. s. w. Seither hat man namentlich bei Untersuchung der Mineralquellen grosse Aufmerksamkeit auf diesen Körper verwendet und ihn in der Mehrzahl der ockerartigen Absätze aus stark eisenhaltigen Wässern, aber auch hie und da in weniger eisenhaltigen Mineralwässern selbst gefunden. Will[3]) hat die Absätze der Quellen zu Rippoldsau im Schwarzwalde, zu Soden, Homburg, Wiesbaden, Walchner[4]) die von Teinach, Rothenfels, Cannstatt, Wiesbaden, Schwalbach, Ems, Pyrmont, Lamscheid, Andernach, Tripier[5]) zweier Quellen in Algier, Ludwig[6]) die von Driburg und Liebenstein, Buchner[7]) die der Kissinger Quellen Pandur und Rakoczy, Bley[8]) von Alexisbad am Harz, Fischer[9]) die des Wildunger Wassers untersucht; in all den genannten Mineralwässern ist Arsen, meist neben Kupfer, Zinn, bisweilen Antimon

[1]) Annal. d. Chem. Bd. LII. S. 141. — [2]) Annal. d. Chem. Bd. LXI, S. 205. — [3]) Annal. d. Bd. LXI, S. 192. — [4]) Ebendas. S. 206. — [5]) Journ. de Chim. méd. 1840. T. VI, p. 278. — [6]) Polytechn. Centralbl. 1847. S. 719. — [7]) Ebendaselbst. — [8]) Ebendas. 1848. S. 80. — [9]) Ebendas. S. 96.

Digitized by Google

gefunden. Eben so ist von französischen Chemikern Arsen in dem Wasser von Vichy [1]), Plombière, Hautrive und vielen anderen, so wie in noch mehreren ockerartigen Absätzen und damit auch die allgemeine Verbreitung dieses Vorkommens nachgewiesen worden. Auch in mehreren Steinkohlenaschen [2]) hat man es gefunden. Otto giebt an, es in einem Kesselstein gefunden zu haben. Die Angabe von Orfila [3]), dass es sich in den Knochen und Muskeln gesunder Menschen und Thiere finde, ist von vielen französischen Chemikern widerlegt worden.

Das in dem Handel vorkommende Arsen ist entweder der sogenannte Scherbenkobalt, oder ein Product der Sublimation aus Arsenkies. Dieser wird in irdenen Röhren, die in einem sogenannten Galeerenofen reihenweise nebeneinander liegen und nach und nach einer starken Rothgluth ausgesetzt werden, zersetzt: der Arsenikkies = $FeAs.FeS_2$ giebt hierbei $2FeS$, die zurückbleiben, und gediegen Arsen, welches sublimirt. Die Röhren, welche horizontal liegen, sind drei Fuss lang und ein Fuss weit; man schiebt ein acht Zoll langes, durch Aufrollen eines Eisenblechs verfertigtes Rohr zur Hälfte in den aus dem Ofen hervorragenden Theil einer solchen Röhre und kittet eine irdene Vorlage darüber. Das Arsen sublimirt sich in die Blechröhre als eine zusammenhängende, im Inneren krystallinische Masse, die man nach dem Erkalten durch Aufbiegen der Röhre ablöst.

Das so dargestellte Arsen stellt eine bröckelige, aus gröberen glänzenden Metallflittern bestehende Masse dar, welche unter dem Namen *Cobaltum* bekannt ist. Es enthält meist nicht unbedeutende Beimengungen von Arsensuboxyd und Schwefelarsen, ferner nicht flüchtige Theile von Bergart, Arsenkies u. s. w.; durch wiederholte Sublimation, gewöhnlich unter Zusatz von etwas Kohlenpulver, reinigt man es von dieser Beimengung; das flüchtigere Schwefelarsen verdampft entweder ohne sich zu verdichten oder setzt sich in den kältesten Theilen des Sublimirgefässes an. Am besten gelingt die Operation im Kleinen, wenn man in einem Glaskolben käufliches Arsen mit Kohlenpulver gemengt bringt, und denselben in einem Tiegel, zur Hälfte mit Sand umgeben, nach und nach einer starken Rothgluth aussetzt. Sobald die Sublimation beginnt, steckt man in den Hals des Kolbens einen schlecht schliessenden Pfropf von Kreide, stülpt einen zweiten Tiegel über den ersten, setzt die Hitze noch eine Zeitlang fort und lässt langsam erkalten. In dem oberen Theil des Gefässes setzen sich dann ausgezeichnet glänzende Krystalle von metallischem Arsen an.

Die Darstellung von reinem Arsen aus arseniger Säure, durch Mengen derselben mit Kohlenpulver oder sogenanntem schwarzen Fluss, und Sublimation in einem Wasserstoffstrome kann nur in ganz kleinen Quantitäten und sehr weiten Röhren vorgenommen werden, weil sich immer unzersetzte arsenige Säure mit verflüchtigt und das Rohr leicht verstopft. Auch durch Glühen von arsenigsaurem Kalk im Wasserstoffstrom lässt sich reines Arsen darstellen.

Das Arsen krystallisirt in Rhomboëdern, die dem drei- und einaxigen Systeme angehören, ist isomorph mit Tellur und Antimon (Mitscherlich). G. Rose [4]) hat gefunden, dass Osmium, Iridium,

---

[1]) Polytechn. Centralbl. 1847. S. 510. — [2]) Ebendas. 1847. S. 271. — [3]) Journ. de chim. méd. T. XV, p. 462 u. 682. — [4]) Bericht d. Akadem. d. Wissensch. zu Berlin 1849. S. 187.

Digitized by Google

Arsen, Tellur, Antimon, Wismuth, sämmtlich in Rhomboëdern krystallisiren, deren Endkantenwinkel zwischen 84° 52′ und 87° 40′ betragen. Das Arsengas ist farblos und besitzt ein specif. Gewicht von 10,37. Das specif. Gewicht des reinen Metalls im starren Zustande, wie es sich aus dem Dampfe absetzt, ist gleich 5,7. Wenn man es rasch in einer damit angefüllten Porcellanretorte zum Glühen erhitzt, so schmilzt es zwar nicht, aber man findet es dann weit glänzender auf dem Bruch und das specif. Gewicht erhöht sich bis auf 5,96 (Guibourt). Nach Berzelius erhält man es in zwei Modificationen; die eine entsteht, wenn man Arsen in dem Strom eines unwirksamen Gases erhitzt und an kalten Gefässwänden verdichtet, wo es sich dunkelgrau krystallisirt abscheidet. Erhitzt man aber Arsen in einem Gefässe für sich rasch und stark und erhält die Stelle, wo es sich verdichtet, nahe auf der Temperatur, bei welcher es sich verflüchtigt, so bildet es eine weisse, stark metallglänzende Masse von etwas höherem specif. Gewicht.

An der Luft überzieht sich das Arsen unter noch nicht genau erkannten Umständen bald mit einem grauen Anflug von sogenanntem Arsensuboxyd (s. d.), bald hält es sich unverändert. Nach Berzelius oxydirt sich nur die erstere dunkelgraue krystallisirende Modification, besonders leicht bei 40° C., wobei sie zu schwarzem Suboxyd zerfällt, während die zweite, wie oben angegeben, in weissen, stark metallglänzenden Massen erhaltene Modification selbst als feines Pulver, und bei 70° bis 80° C., zuweilen selbst noch über 100° C., an der Luft unverändert bleibt. Nach v. Bonsdorf bleibt das Arsen in ganz trockener Luft unverändert glänzend, während es in feuchter Luft, besonders bei 30° bis 40° C. rasch schwarz wird. Mit lufthaltigem Wasser angefeuchtet, bildet sich allmälig arsenige Säure. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich zu arseniger Säure, welche verdampft und sich in Krystallen (Octaëdern) an kalten Gegenständen verdichtet; bringt man es brennend in Sauerstoffgas, so verbrennt es rasch mit glänzend weissem Licht (Böttger) unter Entwickelung eines starken knoblauchartigen Geruches, den weder das Metall noch die arsenige Säure an und für sich besitzen, sondern der nur im Entstehungsmoment der letzteren sich entwickelt.

Man hat die Erfahrung gemacht, dass sich frisch sublimirtes Arsen, in Massen mit Wasser benetzt, zuweilen bis zur Entzündung erhitzt; die näheren Bedingungen derselben sind nicht ausgemittelt. Das Arsen verbindet sich mit Metalloiden, mit manchen wie z. B. dem Chlor unter Feuererscheinung. Andrews[1]) hat die Menge der Wärme bestimmt, welche sich bei dem Verbrennen von Arsen in Chlorgas entwickelt und gefunden, dass

1 Liter Chlor mit Arsen	2282	Wärmeeinheiten
1 Grm. Chlor mit Arsen	700	„
1 „ Arsen mit Chlor	994	„

entwickeln; unter Wärmeeinheit ist hier zu verstehen die Wärmemenge, welche 1 Grm. Wasser bedarf, um um 1° C. erwärmt zu werden.

Salzsäure wirkt bei Abschluss der Luft nicht auf das Arsen und bei Luftzutritt entsteht eine geringe Menge Arsenchlorid; Salpetersäure so wie Königswasser oxydiren das Arsen mit grosser Heftigkeit zu

[1]) Pharm. Centralbl. 1848. S. 471.

Digitized by Google

arseniger Säure und Arsensäure, concentrirte Schwefelsäure oxydirt es ebenfalls unter Freiwerden von schwefliger Säure zu arseniger Säure. Mit den Metallen verbindet sich das Arsen leicht zu Arsenmetallen. Mit den Hydraten der Alkalien zusammengeschmolzen, oxydirt es sich auf Kosten des Sauerstoffs vom Metalloxyde wie vom Wasser, Wasserstoff wird frei, und es bildet sich arsenigsaures Metalloxyd neben Arsenmetall. Mit Salpeter oder chlorsaurem Kali gemischt und angezündet, verpufft es mit Heftigkeit, ein Gemenge mit chlorsaurem Kali explodirt schon durch einen starken Schlag.

Aether und Weingeist greifen das Arsen nicht an, in manchen fetten Oelen ist es in der Hitze löslich.

Das Arsen und alle löslichen Verbindungen desselben, so wie diejenigen, welche durch den Einfluss der Säfte löslich gemacht werden, äussern sämmtlich heftige giftige Wirkungen auf den Organismus sowohl der Pflanzen wie der Thiere. (Siehe das Nähere unter dem Art. Arsenige Säure, so wie Arsen, Ausmittelung bei Vergiftungen.) *(J. L.—V.) Schl.*

Arsen, Bestimmung desselben. Die qualitative Bestimmung des Arsens hat in den meisten Fällen keine besondere Schwierigkeiten, besonders kommt man mit Hülfe des Löthrohrs oft leicht zum Ziele. Der Knoblauchgeruch, den metallisches Arsen beim Erhitzen unter Zutritt von Luft ausstösst, verräth dasselbe in den meisten Fällen; oxydirte Arsenverbindungen müssen zur Hervorbringung dieses Geruchs mit desoxydirenden Substanzen (Kohle und Soda) gemengt werden. Aus einer Auflösung von Goldchlorid wird durch arsenige Säure und deren Salze, nachdem dieselben mit Salzsäure versetzt worden sind, Gold mit gelber Farbe metallisch abgeschieden. Die Ausscheidung erfolgt schneller in der Hitze.

Charakteristisch ist der gelblichgrüne Niederschlag, welchen eine Kupferoxydsalzlösung in einer Lösung von arseniger Säure hervorbringt, wenn man vorher die freie Säure abstumpft. Ganz besonders bezeichnend ist aber der reingelbe Niederschlag, der auf Zusatz von Schwefelwasserstoff zu sauren Lösungen von Arsenverbindungen entsteht, und der in Ammoniak wie in Schwefelammonium leicht löslich ist. Selbst bei Gegenwart von organischen Substanzen leistet Schwefelwasserstoff die besten Dienste, man darf sich jedoch hierbei nie mit dem gelben Niederschlag allein begnügen, sondern muss denselben weiter untersuchen, da häufig durch Schwefelwasserstoff ein ganz ähnlicher Niederschlag in arsenfreien Lösungen entsteht, wenn z. B. Fleisch, welches Fett enthielt, mit einer Auflösung von Kali oder Säuren längere Zeit gekocht wurde (s. S. 225).

Durch die Löslichkeit des Schwefelarsens in Schwefelammonium hat das Arsen viel Aehnlichkeit mit dem Zinnoxyd, welches jedoch durch das Löthrohr leicht davon unterschieden werden kann. (Ueber die Trennung von Zinn und von Antimon, womit es ebenfalls leicht verwechselt werden könnte, siehe S. 218 und 219.)

Zink fällt bei Gegenwart von verdünnten Säuren aus Arsenoxyden reines Arsen als schwarzes Pulver, wobei sich aber zugleich Arsenwasserstoff neben freiem Wasserstoff entwickelt. Selbst wenn nur geringe Spuren von Arsenoxyden mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammenkommen, entwickelt sich Arsenwasserstoff, welches leicht durch sein Verhalten beim Erhitzen und gegen Silber- oder Gold-

Digitized by Google

lösung, sowie durch die Eigenschaften der Flamme erkannt und nachgewiesen werden kann. Hierauf beruht die sogenannte Marsh'sche Arsenprobe (siehe Arsen, Ausmittelung bei Vergiftungen S. 229). Arsensulfide werden durch Wasserstoff im status nascens nicht zersetzt, sind daher nicht geeignet für die Marsh'sche Probe.

Legt man ein ganz kleines Körnchen von arseniger Säure in eine kleine Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, fügt darauf eine etwas grössere Menge essigsaures Natron oder Kali hinzu, so entwickelt sich beim Erhitzen ein sehr unangenehmer, charakteristischer Geruch von Kakodyl. Durch diesen Geruch lassen sich die kleinsten Mengen Arsen (so wie umgekehrt geringe Mengen Essigsäure) entdecken (Bunsen).

In Wasser unlösliche Arsenverbindungen löst man in Salzsäure, fällt das Arsen als Schwefelarsen, filtrirt, setzt zum Rückstand auf dem Filter etwas Ammoniak und Schwefelammonium, wodurch das Schwefelarsen gelöst wird. Aus der filtrirten Lösung fällt man dann das Schwefelarsen durch verdünnte Salzsäure.

Hat man es mit sehr kleinen Mengen Arsen zu thun, wie bei den Mineralwässern und ihren Absätzen, wo es zugleich mit Eisenoxyd sich findet, so zieht man diese mit Kali aus, übersättigt die alkalische Lösung mit Salzsäure, fällt das Arsen durch Schwefelwasserstoff, zieht den Niederschlag mit Ammoniak aus, trocknet den durch Säuren wieder abgeschiedenen Niederschlag, und behandelt ihn in einem Glasrohre mit Cyankalium und Soda, hierbei wird das Arsen als Metallspiegel reducirt.

Die quantitative Bestimmung des Arsens hat wesentliche Verbesserungen erfahren, eben so seine Trennung von den meisten übrigen Metallen, welche jetzt mit grosser Schärfe vorgenommen werden kann. Besonders H. Rose verdankt man eine Anzahl neuer Methoden und wesentlicher Verbesserungen vieler bereits früher bekannter.

Die Oxydation des Schwefelarsens, um die Quantität des darin enthaltenen Schwefels als Schwefelsäure zu bestimmen, wird am zweckmässigsten durch chlorsaures Kali und Salzsäure bewirkt, weil bei der Anwendung von Königswasser die in grösserer Menge vorhandene Salpetersäure leicht Veranlassung zu falschen Gewichtsbestimmungen des schwefelsauren Baryts giebt. Man muss die Operation in hinreichend grossen Gefässen vornehmen, weil die Einwirkung schon in der Kälte mit Heftigkeit beginnt. Der sich abscheidende Schwefel soll nicht vollständig oxydirt, sondern nur so lange mit der Flüssigkeit digerirt werden, bis er sich fest zusammengeballt und jede Spur von röthlicher Färbung, also von Schwefelarsengehalt verloren hat. Wollte man ihn vollständig oxydiren, so würde man die Operation allzu lange fortsetzen müssen, wobei die Verflüchtigung von Arsenchlorid zu fürchten steht. Der Schwefel wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, vorsichtig getrocknet und gewogen. Zur Bestimmung der entstandenen Schwefelsäure wird die saure Lösung mit Chlorbarium gefällt; es schlägt sich schwefelsaurer Baryt nieder, während arsensaurer in Auflösung bleibt. Aus dem schwefelsauren Baryt berechnet man den Schwefel, der zu dem unoxydirt gebliebenen addirt, den gesammten Gehalt an Schwefel giebt, woraus sich das Arsen berechnen lässt, indem man ihn von der bekannten Quantität des Arsensulfids abzieht.

Man kann auch das Arsensulfid durch Schmelzen mit 3 Thln.

Digitized by Google

Salpeter und 2 Thln. kohlensauren Natron in einem Porcellantiegel verpuffen, die Auflösung mit Salzsäure übersättigen, übrigens wie oben angegeben verfahren.

Ist der erhaltene Schwefelniederschlag aus einer Auflösung mit Schwefelwasserstoff erhalten, die keine Arsensäure enthält, so kann man ihn trocknen und wiegen, und durch Behandlung mit Ammoniak, welcher den unverbundenen Schwefel zurücklässt, letzteren bestimmen (H. Rose).

Nach Berthier's Methode kann man Arsensäure quantitativ bestimmen, wenn man eine genau abgewogene Menge metallisches Eisen in Salpetersäure auflöst, diese Auflösung mit der Flüssigkeit mischt, aus welcher die Arsensäure bestimmt werden soll, und das Ganze alsdann durch überschüssiges Ammoniak fällt. Es ist unerlässlich, hierbei ein Uebermaass des Eisenoxydsalzes anzuwenden. Der Niederschlag wird sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Die Menge des in diesem Niederschlage enthaltenen Eisenoxyds ist aus der Quantität des aufgelösten Eisens bekannt. Es ist klar, dass das erhaltene Gewicht um die darin enthaltene Menge Arsensäure grösser sein muss. Durch Subtraction der berechneten Gewichtsmenge des reinen Eisenoxyds von dem erhaltenen bekommt man mithin die Menge der Arsensäure.

Die zweckmässigste Bestimmung des Arsens ist die als arsensaures Magnesia-Ammoniak. Nach Levol[1]), welcher diese Methode zuerst angegeben hat, wird die Arsensäure dadurch vollständiger und sicherer als durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Man setzt einer schwefelsauren Magnesialösung so viel Salmiak zu, dass Ammoniak keine Fällung mehr verursacht, übersättigt die das Arsen als Arsensäure enthaltende Lösung, welche dadurch gefällt werden soll, mit Ammoniak, lässt nach dem Vermischen 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen (starkes Erwärmen ist nachtheilig), filtirt und wäscht den Niederschlag mit Ammoniak haltendem Wasser aus. Levol hat denselben geglüht und als arsensaure Magnesia $2\,MgO . AsO_5$ berechnet. Aber das Ammoniak reducirt beim Glühen einen Theil der Arsensäure, so dass man dabei meistens einen Verlust von mindestens 4 bis 6 Proc., häufig bei raschem Erhitzen sogar von 12 Proc. erleidet. Man muss daher den Niederschlag entweder neben Schwefelsäure unter der Luftpumpe trocknen, wobei er kein Krystallwasser verliert, und nach der Formel $(2\,MgO . NH_4O) . AsO_5 + 12\,aq.$ berechnen, oder besser einer Temperatur von 100° C. aussetzen, wobei 11 Aeq. Wasser fortgehen und die Verbindung $(2\,MgO . NH_4O) . AsO_5 + aq.$ [60,5 Proc. AsO_5] zurückbleibt (H. Rose[2]). War ein Theil des Arsens als arsenige Säure zugegen, so ward diese nicht gefällt, wenn eine recht grosse Menge von Chlorammonium zugesetzt wurde, und kann in der abfiltrirten Flüssigkeit alsdann auf eine der gewöhnlichen Weisen bestimmt werden.

Sehr genaue Resultate erhält man durch Anwendung von Goldchlorid-Natrium, sobald es sich nur darum handelt, arsenige Säure zu bestimmen, gleichviel ob in der Lösung Arsensäure vorhanden ist oder nicht. Die Gegenwart und selbst ein Ueberschuss von Salzsäure ist dabei ohne Nachtheil, nur von Salpetersäure darf keine Spur vorhanden sein. Man lässt die zu prüfende, mit der Goldsolution versetzte Flüs-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] T. XVII, p. 501. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 166; Bericht der Berliner Akademie. 1849, S. 124.

Digitized by Google

sigkeit mehrere Tage lang in einem neuen, ganz glatten Glase stehen. (In gebrauchten Glasgefässen mit rauher Wandfläche würde sich das Gold so fest ansetzen, dass es schwer heraus genommen werden könnte.) Nur sehr verdünnte Lösungen mag man sehr gelinde erwärmen, man muss sie besonders lange, recht geschützt vor Staub stehen lassen; denn je verdünnter die Lösung, desto langsamer findet die Bildung der Arsensäure durch die Goldreduction statt. Ist ausser der arsenigen Säure Arsensäure vorhanden, so leitet man nach Abscheidung des gefällten Goldes schweflige Säure in die filtrirte Flüssigkeit, wodurch alles Gold gefällt und die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt wird, fällt dann durch Schwefelwasserstoff alles Arsen und zieht von der erhaltenen Menge die durch Gold als arsenige Säure bestimmte ab.

Da bekanntlich die Fällung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff viel langsamer als die der arsenigen Säure und nur schwierig ganz vollkommen stattfindet, so schlug Wöhler vor, dieselbe durch Zusatz von schwefliger Säure (oder von schwefligsaurem Alkali und Salzsäure im Ueberschuss) zuvor zu reduciren und hernach durch Erwärmen die überschüssige schweflige Säure zu entfernen. Aber Wöhler selbst spricht jetzt gegen dieses Verfahren als wenig förderlich, auch wenn die Flüssigkeit von Salpetersäure frei ist, da die schweflige Säure nicht rasch desoxydirend wirkt; und die Schwefelwasserstoffwirkung auf die Arsensäure sehr beschleunigt werden kann, wenn man die Flüssigkeit während des Durchleitens auf ungefähr 70° C. erhält.

Da Chlorarsen mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist, so darf man nie versuchen, verdünnte Lösungen durch Abdampfen zu concentriren (H. Rose).

Die Berthier'sche Bestimmungsmethode hat v. Kobell abgeändert, indem er vorschlägt, statt durch Ammoniak durch kohlensauren Baryt in der Kälte alles Eisenoxyd neben der Arsensäure zu fällen. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und der Baryt mit Schwefelsäure gefällt, sein Gewicht bestimmt, und als kohlensaures Salz berechnet von dem Gewicht des Niederschlages abgezogen. Sind in der arsenhaltigen Flüssigkeit nur Metalloxyde vorhanden, die durch kohlensauren Baryt in der Kälte nicht gefällt werden, so mag diese Methode einfach sein, so genau wie die Bestimmung durch Magnesia ist sie in keinem Falle. v. Kobell [1]) hat auch die von Reinsch vorgeschlagene Fuchs'sche Kupferprobe, wonach man die arsensäurehaltige Lösung mit einem Stück gewogenen Kupfers kocht, dies abspült, wieder wägt und aus dem Kupferverlust die Menge des als Arsensäure vorhandenen Arsens berechnet, dahin abgeändert, dass er die Menge Kupfer bestimmt, welche aufgelöst wird. Er oxydirt das durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelarsen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali, verdampft zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Schwefelsäure, um alle Salpetersäure zu verjagen, sättigt mit Kali, setzt einen starken Ueberschuss von Salzsäure hinzu und kocht $^3/_4$ Stunden lang mit überschüssig zugesetzten dünnen Kupferblättchen, trennt dann die Flüssigkeit von dem Metalle, wäscht diese mit Kochsalzlösung ab, oxydirt die eingeengten Flüssigkeiten durch chlorsaures Kali und kocht sie nochmals mit einer gewogenen Menge Kupferblech. Statt des letzten Kochens mit Kupfer kann man auch

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 410.

Digitized by Google

die von Levol empfohlene Methode anwenden, die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigen und in luftdicht geschlossenen Gefässen in der Kälte bis zur völligen Entfärbung digeriren. Diese Bestimmungsweisen können sehr scharfe Resultate nicht geben und sind nicht einmal sehr einfach.

Zuletzt hat v. Kobell[1]) noch vorgeschlagen, die schweflige Säure zur Bestimmung des Arsens zu benutzen. Man oxydirt das Arsen zu Arsensäure, leitet einen Strom von gewaschenem schwefligsauren Gas 1 Stunde lang durch die in einer Flasche gegen den Luftzutritt geschützte Lösung, kocht diese dann sogleich einige Zeit, um die überschüssige schweflige Säure zu verjagen, fällt die durch Desoxydation der Arsensäure zu arseniger Säure gebildete Schwefelsäure durch Chlorbarium und berechnet aus der Menge des schwefelsauren Baryts die Menge der desoxydirten Arsensäure, von der jedes Aequivalent 2 Aeq. schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt. Hat man das Arsen im Schwefelarsen zu bestimmen, so fällt man die bei der Oxydation gebildete Schwefelsäure zuerst durch Chlorbarium, filtrirt, leitet dann schweflige Säure ein und verfährt wie vorher beschrieben.

Werther[2]) hat vorgeschlagen, die Lösung der Arsensäure mit überschüssigem Kalihydrat zu versetzen, zu kochen, mit Essigsäure zu übersättigen und dann essigsaures Uranoxyd zuzusetzen. Es fällt arsensaures Uranoxyd $(2\,U_2O_3.\ HO).AsO_5 + 8$ aq. nieder, welches mit Chlorammoniumlösung und zuletzt mit Wasser, dem man etwa $^1/_8$ Alkohol zugesetzt hat, ausgewaschen werden muss, weil es sonst mit dem Waschwasser durch das Filter geht. Der Niederschlag wird vom Filter getrennt, schwach geglüht und als $2\,U_2O_3.AsO_5$ in Rechnung gebracht. Auch diese Methode zeigt keinen Vortheil vor der leichteren Bestimmung durch Ammoniak-Magnesia.

Eine andere quantitative Bestimmung des Arsens, welche in einigen Fällen sicher und schnell zum Ziele führt und eine sehr genaue genannt werden muss, ist von Fr. Mohr[3]) angegeben worden, sie gründet sich darauf, dass Jod von arseniger Säure, bei einem Ueberschuss von Alkali, sehr leicht in Jodwasserstoff resp. in Jodmetall übergeführt (und in dieser Form natürlich nicht mehr auf Stärkekleister wirkt), während zugleich die arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt wird (s. Bd. I, S. 923). Ist die Oxydation vollendet, so wird nunmehr bei weiterem Zusatz von Jod der Stärkekleister, den man vorher der arsenigen Säure zufügte, gebläut werden müssen.

Man bedarf hierzu nun einer Normallösung von arseniger Säure, welche 4,950 Grm. AsO_3 im Liter Lösung enthält, und zweitens einer Lösung von Jod in Jodkalium, am besten einer solchen, die 1,269 Grm. Jod enthält (vergl. Bd. I, S. 924). Die Jodlösung verändert leicht ihren Gehalt, da selbst in den besten verschlossenen Gefässen Jod abdunstet, ihre jedesmalige Stärke lässt sich aber schnell mittelst der Normal-Arsenlösung bestimmen. Angenommen, es wären bis zum Eintreten der blauen Färbung auf 5 C.C. Arsenlösung 50,6 Jodlösung verbraucht, so würde 1 C.C. Jodlösung $\frac{5}{50,6} = 0,09881$ C.C. arsenigsaurem Natron entsprechen. Verbraucht man nun von dieser Jodlö-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXXVI, S. 491. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 314. — [3]) Lehrb. d. chem.-analytischen Titrirmethode, S. 295.

Digitized by Google

sung zu einer Lösung arseniger Säure von unbestimmtem Gehalt, z. B. 20,8 C.C., so entsprechen diese 2,055248 C.C. (20,8 $\times$ 0,09881) arsenigsaurem Natron oder 2,055248 $\times$ 0,00495 Grm. reiner arseniger Säure. Somit wird das Maass der unbekannten arsenigen Säure gegeben durch das der bekannten reinen.

Ist die arsenige Säure in alkalischer Lösung und hat man sich von der Abwesenheit der auf Jod ebenfalls reagirenden Salze, wie schwefligsaurer und unterschwefligsaurer, überzeugt, so misst man dieselbe mit einer Pipette ab, versetzt mit Stärkelösung und etwas doppeltkohlensaurem Natron und titrirt mit Jodlösung blau.

Die verbrauchten C.C. Jodlösung auf die normal-arsenige Säure-Lösung reducirt, geben den Gehalt an arseniger Säure an. Ist die arsenige Säure nicht in Lösung, so wird sie durch Kochen mit doppeltkohlensaurem Natron gelöst und wie vorhin verfahren.

Wenngleich diese Bestimmung der arsenigen Säure gute Resultate giebt, so lange man es mit reiner Säure zu thun hat, so wird ihre Anwendung doch nur sehr beschränkt sein können, weil nämlich Arsenik bei Analysen fast immer als Schwefelarsen ausgeschieden wird und dieses sich nur schwierig in arsenige Säure umwandeln lässt.

Eine andere volumetrische Bestimmung des Arsens aus einer Lösung von arseniger Säure beruht auf der Oxydation derselben mit Chromsäure; eine titrirte Lösung (1,619 Grm. saures chromsaures Kali und 10 Grm. Schwefelsäurehydrat im Liter enthaltend), von der 1 C.C. = 1 Mgr. Sauerstoff ist, wird im Ueberschuss zugesetzt, und dann mit titrirter Eisenoxydullösung, von welcher 1 C.C. demselben Volum der Chromsäurelösung entspricht, rückwärts titrirt. Das Verhalten der Flüssigkeit gegen Ferridcyankalium giebt den Punkt der Sättigung zu erkennen. Hat man eine Lösung von Arsensäure, so muss diese zuerst durch schweflige Säure reducirt werden; ist das Arsen als Arsensulfid vorhanden, so wird es durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid in Salzsäure zuerst in arsenige Säure verwandelt (Kessler)[1]).

Trennung der arsenigen Säure und der Arsensäure von anderen Oxyden.

Von den Alkalien kann man das Arsen sehr leicht trennen und freilich nur durch den Verlust bestimmen, wenn man die zerriebene und erhitzte Verbindung in einem kleinen Porcellantiegel wiegt, mit ihrem fünffachen Gewichte an reinem gepulverten Chlorammonium mengt, und, mit einem concaven Platindeckel bedeckt, auf den man etwas Chlorammonium gelegt hat, glüht. Man wägt den Rückstand, setzt nochmals etwas Chlorammonium zu und glüht zum zweiten Male, wodurch jedoch meistens das Gewicht nicht mehr abnimmt. Der Rückstand enthält dann nur die reinen Chloralkalimetalle (H. Rose).

Von dem Bleioxyd, dem Baryt, Strontian und Kalk kann man die Arsensäure leicht abscheiden, wenn man sie im gepulverten Zustande mit Schwefelsäure digerirt und dann den Rückstand mit Weingeist übergiesst und auswäscht. Ist bloss Baryt vorhanden, so verdünnt und süsst man nur mit Wasser aus. Die arsenigsauren Salze dieser Basen müssen vorher durch Uebergiessen mit starker Salpetersäure und Abdampfen derselben im Wasserbade in Arsensäure verwan-

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCV, S. 204; Pharm. Centralbl. 1855. S. 499.

Digitized by Google

delt werden. Soll die Arsensäure noch überdies direct bestimmt werden, so verdünnt man die alkoholische Lösung mit sehr viel Wasser und fällt sie durch Ammoniak-Magnesia.

Von den genannten alkalischen Erden, so wie von denjenigen Metalloxyden, deren saure Lösungen nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, lässt sich das Arsen leicht durch fortgesetztes Einleiten dieses Gases in die stark angesäuerte Flüssigkeit trennen, welche nachher bei gelinder Wärme so lange stehen bleiben muss, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Die Flüssigkeit darf jedoch auch nicht zu stark sauer sein, weil sonst, nachdem das überschüssige Schwefelwasserstoffgas entwichen ist, leicht wieder etwas von dem Schwefelarsen zersetzt und gelöst wird.

Wöhler empfiehlt, bei dieser Trennung die Arsensäure zuvor durch schweflige Säure zu arseniger Säure zu reduciren, weil z. B. Zinkoxyd mit der Arsensäure sehr leicht durch Schwefelwasserstoff als gelbes Pulver gefällt wird.

Die Trennung der Säuren des Arsens von denjenigen Metalloxyden, deren Metalle aus den sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, deren Schwefelmetalle aber unlöslich in Schwefelammonium sind, z. B. Kupfer, Quecksilber, Wismuth etc., kann durch Schwefelammonium bewirkt werden. Man macht die Lösungen, worin sich die genannten Metalloxyde neben den Säuren des Arsens befinden, ammoniakalisch, giebt dann eine hinreichende Menge Schwefelammonium hinzu und digerirt längere Zeit bei erhöheter Temperatur. Nach völligem Erkalten sammelt man die ungelöst gebliebenen Schwefelmetalle auf einem Filter und wäscht mit Wasser aus, dem etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt worden. Aus dem Filtrate, welches Schwefelarsen in Schwefelammonium gelöst enthält, fällt man mit verdünnter Salzsäure oder besser mit Essigsäure das Schwefelarsen, welches man dann weiter behandelt. In Verbindungen, welche wenig Arsen neben viel Kupfer enthalten (z. B. 1 Arsen auf 99 Kupfer) lässt sich dasselbe nach diesem Verfahren nicht nachweisen, da Schwefelammonium es nicht mehr aus dem Niederschlage löst (Bloxam); wenn aber die salpetersaure Lösung in diesem Falle zuerst mit gelöster Oxalsäure gemischt wird, so fällt das Kupfer aus der sauren Lösung fast vollständig als oxalsaures Kupferoxyd nieder, während im Filtrat neben wenig Kupfer alles Arsen bleibt, was jetzt durch Ammoniak und Schwefelammonium leicht abgeschieden werden kann (Field)[1]. Schwefelammonium lässt sich auch in der oben angegebenen Weise zur Trennung des Eisens, Mangans, Zinks und Kobalts von den Säuren des Arsens aus ammoniakalischen Lösungen benutzen. Nach H. Rose ist es dann aber besser, die Verbindung im fein zerriebenen Zustande mit 3 Thln. kohlensaurem Natron und eben so viel Schwefel im Porcellantiegel zu schmelzen, und aus der erkalteten Schmelze das Arsensulfosalz durch Wasser auszuziehen, welches die genannten Metalle ungelöst lässt.

Von allen Oxyden, deren Lösungen durch Alkalien nicht gefällt werden, wenn sie eine grosse Menge von Weinsteinsäure enthalten, kann die Arsensäure sehr scharf getrennt werden, wenn man die Lösungen mit hinreichender Weinsäure versetzt, mit Ammoniak übersättigt und Ammoniak-Magnesialösung hinzufügt. Allzuviel Weinsäure

---

[1]) Chem. Gaz. Aug. 1857. Nro. 357; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 183.

Digitized by Google

muss vermieden werden. Namentlich für die Trennung von der Thonerde ist diese Methode zu empfehlen. Hierbei fällt jedoch immer eine geringe Menge Eisenoxyd resp. Thonerde mit nieder, daher das arsensaure Magnesia-Ammoniak ein- oder zweimal wieder in Salzsäure gelöst und dann nach Zusatz von wenig Weinsäure und etwas Salmiak mit Ammoniak wieder gefällt werden muss.

Die grösste Schwierigkeit bietet die Trennung des Arsens vom Zinn und vom Antimon. Nach H. Rose ist die beste Methode folgende: Wenn man eine Legirung von Zinn und Antimon auf Arsen zu prüfen hat, so zerkleinert man dieselbe so viel als möglich, mengt sie mit ihrem fünffachen Gewichte eines Gemisches aus gleichen Theilen kohlensaurem Kali und trockenem kohlensauren Natron und eben so viel Schwefel innig zusammen und schmilzt bei einer nicht zu hohen Temperatur über der Spirituslampe. Die geschmolzene Masse löst sich vollständig in Wasser; mitunter bleibt ein kleiner Rückstand von Schwefeleisen, der sich leicht abfiltriren und auswaschen lässt. Die Flüssigkeit, mit viel Wasser verdünnt, setzt beim Uebersättigen mit Salzsäure Schwefelzinn und Schwefelarsen als braunes Pulver ab, welches man so lange darin lässt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff beinahe verschwunden ist, dann auf einem gewogenen Filter sammelt, aussüsst und bei 100° C. völlig trocknet. Ein Theil davon wird in eine rechtwinkelig gebogene Kugelröhre gebracht, darin gewogen und Schwefelwasserstoff, während man erwärmt, darüber geleitet; der abwärts gebogene Schenkel der Röhre taucht in einen Ammoniak haltenden Kolben. Schwefelarsen sublimirt ab und Schwefelzinn bleibt in der Kugel der Röhre. Man treibt das Sublimat so weit als möglich vorwärts, schneidet die Röhre ab, wirft sie in erwärmte, verdünnte Kalilauge, welche das Sublimat leicht löst, vereinigt diese Flüssigkeit mit dem vorgelegten Ammoniak, übersättigt mit Salzsäure, und setzt nach und nach unter Erwärmen chlorsaures Kali hinzu, wodurch sich alles Arsen oxydirt, der meiste Schwefel aber ungelöst bleibt; die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Ammoniak-Magnesia gefällt. Das Schwefelzinn wird in einem Platintiegel mit Salpetersäure befeuchtet und geröstet, bis es in Zinnoxyd verwandelt ist. Hat man beide Metalle im oxydirten Zustande, oder oxydirt man dieselben durch vorsichtiges Erwärmen mit Salpetersäure und trocknet die Masse ein, so kann man die Schmelzung mit Schwefelnatrium umgehen und die Oxyde eben so mit Schwefelwasserstoff in der Kugelröhre behandeln, wie oben für das Gemenge der Schwefelmetalle beschrieben wurde. Will man das Arsen nicht direct, sondern durch den Verlust bestimmen, so darf man nur den bei 100° C. getrockneten Niederschlag stark glühen, das zurück bleibende schwarze Schwefelzinn, mit Salpetersäure befeuchtet, rösten, bis es zu weissem Oxyd geworden, dann, mit etwas kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, nochmals glühen und wägen.

Die folgende von Levol[1]) angegebene Trennungsmethode ist ausserordentlich umständlich und verdient deshalb vor den beschriebenen keinen Vorzug. Er hat die bekannte Thatsache, dass Zinn, dessen Arsengehalt 5 bis 8 Procent nicht übersteigt, wenn man es mit Salpetersäure oxydirt, eine arsenfreie Flüssigkeit liefert, indem das stark basisch

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVI, p. 493. u. Berzelius' Jahresbe- 27, S. 220.

Digitized by Google

arsensaure Zinnoxyd in Salpetersäure unlöslich ist, dazu benutzt, um das Arsen aus Flüssigkeiten zu fällen. Man versetzt dünne Zinnblättchen mit nicht zu concentrirter Salpetersäure, fügt die arsenige Säure haltende Lösung hinzu und kocht einige Minuten. Alles Arsen fällt, an Zinnoxyd gebunden, nieder. Der Niederschlag wird geglüht und gewogen im Glasschiffchen im Wasserstoffstrom zum dunkeln Rothglühen erhitzt, wobei das reducirte Arsen in den kälteren Theil des Rohrs sublimirt, während unreines Zinn zurückbleibt. Das Ende der Röhre, worin das Arsen sich absetzte, wird abgeschnitten, gewogen, das Arsen daraus aufgelöst und das Rohr wieder gewogen, der Verlust giebt den Arsengehalt an.

Das reducirte arsenhaltige Zinn wird in Salzsäure aufgelöst, das entweichende Gas in kaustisches Kali geleitet, um die Salzsäure zurückzuhalten, und dann in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, worin sich das Arsen als arsenige Säure auflöst unter Ausfällen von Silber. Etwas fester Arsenwasserstoff bleibt ungelöst, dieser wird gut ausgewaschen in Salpetersäure aufgelöst und mit Silberlösung vermischt. Aus der heissen Arsen haltenden Lösung wird das überschüssige Silbersalz durch Kochsalz gefällt und darauf das Arsen als Schwefelarsen ($As\,S_3$) niedergeschlagen.

Noch schwieriger ist die scharfe Trennung des Antimons von dem Arsen. Wenn sie allein mit einander im metallischen Zustande verbunden vorhanden sind, so kann man das Arsen durch blosses Erhitzen in einem unwirksamen Gasstrome abdestilliren. Am besten wendet man dazu Kohlensäure an, welche man über das in einer Kugelröhre liegende Metall leitet. Sobald alle Luft verdrängt ist, beginnt man zu erhitzen, hütet sich jedoch, eine höhere Temperatur zu geben, als für die Verflüchtigung des Arsens nöthig ist, weil bei Weissglühhitze das Antimon selbst nicht absolut feuerbeständig ist. Die Oxyde der beiden Metalle können durch Glühen mit einem Gemenge von Cyankalium und kohlensaurem Natron getrennt werden (s. S. 60). Ist Arsensäure neben einem Antimonoxyd in Lösung, so werden die genauesten Resultate durch Fällung der ersteren als arsensaures Magnesia-Ammoniak erhalten (S. 60).

Die Methoden, im metallischen Antimon oder im Antimonsulfid einen Gehalt an Arsen nachzuweisen, sind früher besprochen (s. S. 48 und 52).

Hat man Zinn und Antimon, beide zugleich, von Arsen zu trennen, so werden die Oxyde mit Natronhydrat geschmolzen, und durch Behandlung der Schmelze mit Alkohol wird das arsensaure und zinnsaure Natron gelöst, während antimonsaures Natron ungelöst zurückbleibt (s. dieses Verfahren S. 60 u. 61).

Quantitativ liefert die Methode des Schmelzens eines oxydirten Gemisches von Zinn, Antimon und Arsen mit Cyankalium und kohlensaurem Natron in einem Strome von Kohlensäure (s. den folgenden Art.), welche von Fresenius[1]) angegeben worden ist, keine ganz scharfen Resultate. *(V.) Schl.*

Arsen. Entdeckung und Abscheidung bei gerichtlichen Untersuchungen [2]). Die Ausmittelung und Nachweisung

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 287 ff.

[2]) Bei der reichen diesen Gegenstand behandelnden Literatur ist es nicht thunlich, hier dieselbe vollständig zu geben; es mag genügen, hier die wichtigsten Schrif-

Digitized by Google

des Arsens in den verschiedenartigsten Substanzen ist besonders fü die gerichtliche Chemie eine Aufgabe von der höchsten Wichtigkeit Die arsenige Säure, der weisse Arsenik, eignet sich unglücklicherweis mehr wie jede andere Substanz zur Ausführung des feigsten aller Ver brechen, und macht auch Vergiftungen durch Unvorsichtigkeit leich möglich; der Arsenik besitzt keine hervorstechenden Eigenschaften die dem Opfer die Nähe des gefährlichen Feindes ahnen lassen, wäh rend die unausbleiblichen Wirkungen sich in der Regel erst dann zei gen, wenn jede Hülfe unmöglich geworden ist. Ueberdies ist diese Gift dem Publikum nicht schwer zugänglich, da es zum Vergiften vo Ungeziefer, Ratten, Mäusen u. s. w. noch immer nicht selten in Ge brauch ist, und da es auch in manchen Gewerben Anwendung findet

Die Aufgabe, welche der Chemiker im Fall einer solchen Untersu chung zu lösen hat, ist, den Beweis zu führen, dass die zu untersuchen den Substanzen wirklich Arsenverbindungen enthalten, wobei dahi getrachtet werden muss, annähernd die Menge derselben zu bestim men, um zu zeigen, dass dieselbe hinreichend sei, die Symptome de Krankheit oder den Tod herbeiführen zu können, wobei man sich zu er innern hat, dass geringe Spuren Arsen sehr verbreitet in der Natur vorkom men, in Mineralwässern, Eisenerzen, der Dammerde, namentlich in man chen chemischen und pharmaceutischen Präparaten u. s. f. sich finden. E ist daher vor Allem erforderlich, das Gift in reiner Substanz möglichs vollständig herzustellen, um nicht bloss seine Eigenschaften unzweifelhaf zu erkennen, sondern um es auch dem Richter vor Augen zu legen, un dadurch auch eine Controle durch einen Dritten möglich zu machen.

In den zahlreichsten Fällen von Vergiftungen, in mehr als 90 un ter 100, hat man es mit weissem Arsenik zu thun, der oft noch in de Speisen oder den Ausleerungen der Kranken, oder in den verschiede nen Organen des Gestorbenen aufzusuchen und daraus abzuscheide ist. In solchen Anklagen, wo es sich um Ehre und Freiheit, vielleich selbst um Leben und Tod handelt, hängt der Ausspruch des Richter zunächst von der Umsicht, von der Geschicklichkeit und Gewissenhaf tigkeit des Chemikers ab; ein Mann, der eine solche schwere Verant wortlichkeit auf sich nimmt, muss natürlich nicht nur die anzuwenden den Mittel genau kennen, er muss auch hinreichende Geschicklichkei und Gewandtheit besitzen, diese Mittel anzuwenden; es ist nicht ge nug, die chemischen Kenntnisse zu besitzen, sondern es wird auc nothwendig eine Gewandtheit und Sicherheit in Ausführung chemische Versuche erfordert, wobei sehr in Betracht kommt, dass das erste nich nothwendig mit dem zweiten verbunden ist. Darum sollten die Ge richte, im Interesse der Rechtspflege, solche Untersuchungen nicht dem

ten und Abhandlungen zu citiren. Duflos u. Hirsch, Das Arsenik, seine Erschei nung u. s. w. Breslau 1842. — Wöhler u. v. Siebold, Das forensisch-gerichtlich Verfahren bei einer Arsenikvergiftung (Abdruck aus Siebold's Lehrbuch der ge richtlichen Medicin). Berlin, 1847. — Wöhler, Praktische Uebungen in der chemi schen Analyse. Göttingen, 1853. — Otto: Ausmittelung der Gifte. Braunschwei 1857, S. 1. (Abdruck aus Otto-Graham's ausführl. Lehrbuch der Chemie, 1854 Bd. II, Abtheil. 3. S. 504.) — Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse S. 278: Auffindung unorganischer Gifte in Speisen etc. Braunschweig, 1856. — Fresenius u. v. Babo, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 287. — Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 364. Pharm. Centralbl. 1849 S. 429. — Schneider, Wien. Akad. Berichte. 1851. Bd. VI, S. 409; Poggend. Annal. Bd. LXXXV, S. 433. — Fyfe, Philosoph. Magaz. II, p. 487; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 103.

Digitized by Google

ersten besten Apotheker oder Lehrer der Chemie übergeben, sondern nur einem tüchtigen, hinreichend gewandten Chemiker, denn das verbrauchte Untersuchungsmaterial, das Corpus delicti, ein Mal vergeudet, ist unwiederbringlich verloren. Im Interesse der Sache liegt es, eine solche Untersuchung von einem einzelnen Chemiker ausführen zu lassen; es ist unmöglich, wie jeder Sachverständige weiss, dass eine Commission eine chemische Untersuchung ausführe, oder dass auch nur zwei Personen sich in einer solchen Arbeit theilen; einer derselben wird doch die Arbeit allein ausführen, und eine Controle dabei ist kaum möglich; die Gegenwart eines Zuschauers, sei er Arzt oder Richter, ist daher nicht bloss überflüssig, sondern direct störend, und daher die Sicherheit des Resultates beeinträchtigend.

Jedem Chemiker, der nicht vollkommen sicher ist in Betreff der nöthigen Gewandtheit in den einzelnen Versuchen im speciellen Fall, ist zu rathen, dass er die nöthigen Operationen zuerst versuchsweise ausführe, aber natürlich nicht mit dem Corpus delicti, mit dem man nicht zu sorgfältig umgehen kann, sondern mit fremden Materien, welche den zu untersuchenden Objecten ähnlich sind, denen man geringe, am besten gewogene Quantitäten Arsenik beimengt, um danach zu ermessen, wie weit es gelingt, die Menge desselben wieder zu erhalten.

Es ist jedenfalls nöthig, eine solche Untersuchung allein in einem sonst von Niemandem betretenen Local vorzunehmen, und es ist die Vorsicht unerlässlich, dass ein solches Local, namentlich in der Abwesenheit des Untersuchenden, von Niemanden betreten werden kann; wer möchte sonst z. B. das Vorhandensein von Arsenik beschwören, wenn dadurch die Ehre und das Leben eines Mitmenschen gefährdet sind?

Selbstverständlich sind vor dem Beginn der eigentlichen Untersuchung ganz besonders die einzelnen Reagentien, die Säuren wie die Basen, auch der Braunstein, der zur Chlorentwickelung dient u. s. w., genau zu prüfen, um sich zu vergewissern, dass sie frei von Arsenik sind. Die anzuwendenden Gefässe von Glas und Porzellan müssen natürlich rein sein, dass sie neu sind, ist wohl nicht nothwendig.

Die Chemiker hatten schon früher der Auffindung von Arsen bei gerichtlichen Untersuchungen grosse Aufmerksamkeit geschenkt; V. Rose namentlich, und später Berzelius, hatten Mittel angegeben, verhältnissmässig geringe Mengen des Giftes mit Sicherheit nachzuweisen; genaue Methoden der Art sind später besonders von Wöhler, von Fresenius und v. Babo, von Duflos und Hirsch u. a. m. angegeben. Der seiner Zeit berüchtigte Process der Lafarge, bei dem Orfila die chemische Untersuchung allem Anschein nach mit durchaus ungenügender Umsicht und geringer Gründlichkeit geführt hatte, hat Veranlassung gegeben, die verschiedenen Methoden zur Auffindung von Arsen wiederholt zu prüfen und zu verbessern. Man hat dadurch sich überzeugt, dass es für den geübten Chemiker bei hinreichender Sorgfalt möglich ist, sehr kleine Mengen von Arsenik, selbst wenn mit grösseren Massen organischer Substanz vermengt, aufzufinden, und mit Sicherheit von ähnlichen Substanzen, namentlich von Antimon, zu unterscheiden, eine Unterscheidung, welche bei der grossen Aehnlichkeit beider Körper von um so grösserer Wichtigkeit ist, da Brechweinstein und andere Antimonpräparate nicht selten als Arzeneimittel angewendet sind.

Als das beste Verfahren zur Auffindung von Arsen muss man

Digitized by Google

unstreitig dasjenige betrachten, welches erlaubt, auch die kleinste Menge des Giftes, in welcher Form es auch vorhanden ist, unzweifelhaft nachzuweisen, und so dass eine Verwechselung mit einem anderen Körper dabei zugleich ausgeschlossen ist. Es giebt nun allerdings keine Methode, welche den Erfolg absolut unabhängig von der Geschicklichkeit des Arbeiters macht; aber es giebt jetzt einfache Wege, welche es dem in chemischen Manipulationen einigermaassen Geübten, wenn auch nicht sehr Gewandten, möglich machen, eine solche Arbeit auszuführen. Bei einer solchen Untersuchung ist es immer anzurathen, nach reiflicher Ueberlegung sich einen bestimmten Weg zur Auffindung des Giftes festzustellen und diesen festzuhalten, wobei man sich zu hüten hat, von dem angewandten Material, wie es von Aerzten oder Richtern oft gewünscht werden mag, zuerst zu einzelnen Reactionen zu verwenden, um schnell zu erfahren, ob Arsenik vorhanden ist oder nicht. Man verwende aber nicht sogleich die ganze Masse des Materials zu der Untersuchung, sondern nur die Hälfte oder zwei Drittel, um den Rest im Fall des Misslingens noch benutzen zu können, oder um die Resultate, mag nun Arsenik gefunden sein oder nicht, von einem zweiten Chemiker nöthigenfalls bestätigen zu lassen. Der Untersuchungsgang soll zugleich es möglich machen, auch andere Mineralgifte zu finden, die etwa allein oder neben Arsenik vorhanden sein können.

Der Arsenik kann bei einer gerichtlichen Untersuchung

1. noch in Substanz, d. h. in auffindbaren Körnern in den Speisen, im Magen oder im Darmcanal, oder in den ausgebrochenen Substanzen u. s. w. enthalten sein; oder er ist

2. mechanisch nicht mehr aufzufinden, weil er theils den im Magen oder Darm enthaltenen Stoffen, den Speisen u. s. w. innig beigemengt ist, oder weil er nicht mehr im Magen oder Darm enthalten, sondern schon resorbirt ist, und daher im Harn oder den Faeces, im Blut, Leber, Lunge, Milz, der meist pergamentartig gewordenen Haut und anderen Theilen der Leiche aufzusuchen ist.

Man kann demnach also entweder den Arsenik mechanisch abscheiden, oder muss ihn auf chemischen Wege von der organischen Substanz trennen.

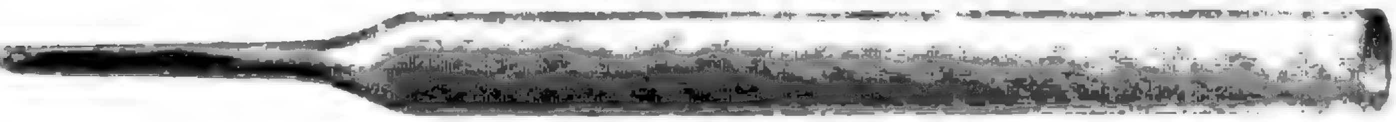
Da der weisse Arsenik gewöhnlich grob gepulvert im Handel vorkommt, da er meistens im Ueberschuss gegeben wird, und sich schwierig löst, so wird es häufig der Fall sein, dass noch einzelne Körnchen desselben im Magen und Darmcanal, in den Speisen, oder den ausgebrochenen Massen, im Inhalt des Magens und des Darmcanals u. s. w. aufgefunden werden können. Man durchsucht mit Hülfe einer guten Loupe den Magen und Darmcanal (besonders in den Falten und an den gerötheten Stellen), so wie die anderen Massen, Speisen, Ausgebrochenes und dergl., ob weisse harte Partikelchen bemerkt werden können, in welchem Fall sie mit einer Pincette sorgfältig ausgewählt werden. Ist so nichts gefunden, so ist es oft möglich, durch Schlämmen zu bewirken, dass der schwerere Arsenik sich mehr oder weniger rein zu Boden setzt; man übergiesst dann die Masse in einem Becherglase oder in einer Porcellanschale mit etwas destillirtem Wasser, wenn sie nicht flüssig genug ist, und befördert durch Schwenken oder Umrühren mit einem Glasstabe die Absonderung der schwereren Theile, die sich beim Stehen dann zu Boden senken. Durch Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit wird dann vielleicht ein Pulver erhalten;

Digitized by Google

lassen sich darin einzelne weisse Körner bemerken, so werden diese ausgelesen, sonst wird das Pulver durch Abschlämmen mit Wasser möglichst gereinigt, um es weiter zu untersuchen. Die nächste Aufgabe ist nun, aus den Körnern oder dem Pulver arsenige Säure und metallisches Arsen abzuscheiden und ihre charakteristische Eigenschaften nachzuweisen.

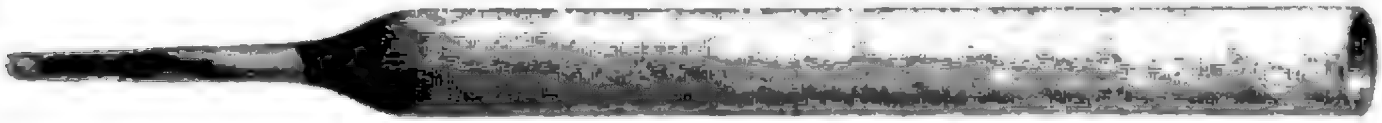
Man bringt zu dem Ende ein weisses Körnchen oder etwas von dem schweren Pulver in ein etwa 8 Millimeter weites Röhrchen von ungefähr 90 bis 100 Millimeter Länge von starkem und schwer schmelzbarem Glase, welches unten zugeschmolzen und in eine etwa 20 Millimeter lange nicht zu enge Spitze ausgezogen ist, wie die Fig. 8 es zeigt. Nachdem etwas Substanz in den untersten Theil des

Fig. 8.



Röhrchens gebracht ist, wird ziemlich dicht aber nicht unmittelbar darüber ein 8 bis 12 Millimeter langer gut ausgeglühter Kohlensplitter geschoben (Fig. 8). Indem die Röhre zuerst horizontal gehalten wird, bringt man durch eine Lampe das Kohlenstückchen zum Glühen, und indem man es dann, ohne die Kohle aus der Flamme zu bringen, allmälig mehr schräg hält, wird auch die untere Spitze mit dem Inhalt nach und nach zum Glühen erhitzt. Ist hier Arsenik, so verdampft er, und der Dampf wird in Berührung mit der glühenden Kohle reducirt, worauf das abgeschiedene metallische Arsen sich oberhalb der erhitzten Stelle als ein braunschwarzer oder schwarzer spiegelnder Anflug, als ein Arsenspiegel (Fig. 9), absetzt. Statt eines Kohlensplitters kann man gröb-

Fig. 9.



beres Kohlenpulver nehmen, nur muss die Kohle immer vorher ausgeglüht sein, weil, wenn beim Erhitzen Feuchtigkeit oder brenzliche Producte sich entwickeln und in der Röhre ansetzen, dadurch die Bildung einer fest anhängenden spiegelnden Oberfläche verhindert wird.

Nachdem ein Spiegel erhalten ist, hat man sich zu überzeugen, dass der Spiegel Arsen ist; man erhitzt ihn zuerst in dem Rohr, wobei er sich leicht verflüchtigt; ist seine Menge sehr gering, so oxydirt er sich darin, und man bemerkt dann in dem unteren weiteren Theile der Röhre ein weisses Sublimat von arseniger Säure (Fig. 10), wel-

Fig. 10.

ches, besonders im Sonnenlicht, glänzende Kryställchen bildet; dieses Sublimat löst sich in kochendem Wasser, besonders leicht bei Zusatz von Salzsäure; in der Lösung bewirkt Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag, der sich in Ammoniakflüssigkeit und in Schwefelammonium leicht löst und durch Salzsäure wieder niederfällt.

Bei einer zweiten Probe wird das enge Rohr hinter dem Metall-

Digitized by Google

spiegel abgeschnitten, um durch Erhitzen in einer Lampe den charakteristischen Knoblauchgeruch zu erhalten, wobei sich zugleich die bläulich weisse Flamme des verbrennenden Arsens zeigt.

Ein Theil des ursprünglichen Pulvers, in Wasser gelöst, wird weiter mit verschiedenen Reagentien zu untersuchen sein. Die Lösung muss mit salpetersaurem Silberoxyd, nach vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak, gelbes arsenigsaures Silberoxyd geben, welches in Essigsäure löslich ist.

Die Lösung des Pulvers in Salzsäure giebt mit Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelarsen; mit Zink und Schwefelsäure entwickelt es Arsenwasserstoffgas, aus welchem sich beim Erhitzen metallisches Arsen abscheidet (s. unten).

Ein blankes Kupferblech überzieht sich in der Lösung des Pulvers in verdünnter Salzsäure mit einem eisengrauen Ueberzug von metallischem Arsen. Mit etwas trockenem essigsauren Kali oder Natron gemengt, giebt das Pulver, in einer engen Glasröhre bis zum Glühen erhitzt, den penetranten eigenthümlichen Geruch von Kakodyloxyd. Mit starker Salpetersäure erhitzt, bildet es Arsensäure, welche durch den rothbraunen Niederschlag, den salpetersaures Silber hervorbringt, und durch das unlösliche krystallinische Magnesia-Ammoniaksalz erkannt wird.

Kann der Arsenik in der zu untersuchenden Substanz nicht in Substanz aufgefunden werden, so hat man die ganze Masse zu untersuchen, seien es nun Speisen oder Getränke, sei es der Inhalt des Magens, des Darmcanals, oder hat man Harn, Blut oder Leber, Nieren, Herz und andere Organe, oder selbst ganze Leichname zu untersuchen; das letztere wird zuweilen bei wieder ausgegrabenen Leichen der Fall sein; hier wird dann unter Umständen auch die Untersuchung des Sarges, oder nach dessen Vermoderung die Untersuchung der umgebenden Erde auf einen Arsenikgehalt nothwendig.

Selbstverständlich sind die Speisen und Getränke für sich zu untersuchen; in den meisten Fällen ist es auch zu empfehlen, den Inhalt des Magens und Darmcanals abgesondert zu untersuchen, da man hier grössere Mengen des Giftes vermuthen darf.

Die Untersuchung zerfällt in dem Fall, wo eine mechanische Trennung von Arsenik nicht mehr möglich ist, sei es wegen zu feiner Vertheilung, oder weil es im flüssigen Zustande angewendet oder schon resorbirt ist, in folgende Operationen:

1. Zerstörung der organischen Substanz und Darstellung einer reinen Arsenverbindung;

2. Reduction der Arsenverbindung und Abscheidung von metallischem Arsen daraus;

3. Reactionen auf Arsen und Unterscheidung desselben von ähnlichen Substanzen, namentlich von Antimon.

Die Zerstörung der organischen Substanz kann auf trockenem wie auf nassem Wege bewirkt werden. Eine zweckmässige und mit Recht vielfach angewendete Methode, die organische Substanz zu zerstören, um das Arsen abzuscheiden, ist von Fresenius und v. Babo angegeben; sie ist sowohl bei Untersuchung der Contenta des Magens u. s. w. wie bei Untersuchung ganzer Organe anwendbar.

Feste Substanzen werden zuerst durch Zerschneiden oder Zerreiben zweckmässig verkleinert, und dann in einer hinreichend geräumigen Porcellanschale mit so viel Wasser vermengt, dass man einen dünnen

Digitized by Google

Brei erhält. Hat man aber ursprünglich schon einen zu dünnen Brei oder zu verdünnte Flüssigkeiten, so dampft man diese zuerst im Wasserbade zur passenden Concentration ab. Dem Brei wird nun ungefähr so viel reine concentrirte Salzsäure [1]) zugesetzt, als etwa trockene Substanz in der Masse enthalten ist. Man erwärmt dann die flüssige Masse im Wasserbade, während man von Zeit zu Zeit das verdunstete Wasser ersetzt; der heissen Masse wird ferner von Zeit zu Zeit (etwa alle 5 bis 10 Minuten) 1 bis 2 Grm. chlorsaures Kali zugesetzt, bis sich eine homogene dünnflüssige Masse gebildet hat; darauf werden noch 5 bis 8 Grm. chlorsaures Salz zugesetzt, worauf die Erwärmung bis zum Verschwinden allen Chlorgeruchs fortgesetzt wird. Besonders wichtig ist es, dass die Flüssigkeit nie zu heiss wird, namentlich nie zum Sieden kommt, weil sich sonst Arsen in merkbarer Menge als Chlorarsen verflüchtigt. Nach dem Erkalten wird die Masse durch ein leinenes Tuch gegossen, oder, wenn es geht, durch Papier filtrirt, der Rückstand wird abgewaschen und das Waschwasser für sich eingedampft, und die durch Concentration erhaltene Flüssigkeit dem ersten Filtrat zugesetzt.

Durch die Einwirkung des aus Salzsäure und chlorsaurem Kali freiwerdenden Chlors ist die organische Substanz zersetzt und zum Theil gelöst worden; das Arsen, in welcher Form es auch in der organischen Substanz enthalten war, ist, wenn nicht zu stark erhitzt wurde, vollständig in Arsensäure verwandelt und gelöst; bei zu starker Hitze hat ein grosser Theil desselben sich als Chlorarsen verflüchtigt.

Um die Arsensäure aus der Lösung zu scheiden, wird in die auf 60° bis gegen 80° C. erwärmte Flüssigkeit gewaschenes Schwefelwasserstoffgas ein oder einige Stunden im langsamen Strom geleitet, bis sie stark darnach riecht, worauf man unter fortgesetztem Einleiten des Gases die Flüssigkeit langsam erkalten lässt. Sie bleibt jetzt an einem mässig warmen Ort in einem bedeckten Gefäss etwa 24 Stunden stehen. Ist dann der Geruch verschwunden, so muss die Behandlung mit Schwefelwasserstoff wiederholt werden. Sobald die Flüssigkeit auch nach längerem Stehen noch deutlich nach Schwefelwasserstoff riecht, wird der Niederschlag durch smaltefreies Papier filtrirt; das Filtrat aber nochmals in gleicher Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt, um sicher zu sein, dass alles Arsen gefällt ist.

Der Niederschlag muss nun alles vorhandene Arsen enthalten; es können sich weiter Antimon, Zinn, Blei, Kupfer und Quecksilber darin finden, wenn diese Metalle vorhanden waren; zugleich enthält er immer organische Substanz und zeigt daher eine schmutzige, meistens graulichbraune Farbe. Enthält die organische Substanz viel Fett, so kann der dem Schwefelarsen ähnliche Niederschlag möglicherweise ganz frei von Arsen sein. Umgekehrt kann auch in einer Arsen haltenden, aber sehr verdünnten Flüssigkeit kein Niederschlag entstanden sein; im Fall daher keine Reaction sich zeigt, muss die Lösung zuerst durch Eindampfen concentrirt und dann nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, ehe mit Sicherheit auf die Abwesenheit von Arsen zu schliessen ist.

Da die Arsensäure ungleich langsamer durch Schwefelwasserstoff

[1]) Da die Salzsäure leicht hierbei in grösseren Mengen verbraucht wird, ist es nöthig, sie vor dem Gebrauch, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Stehenlassen von den geringsten Spuren Arsen zu befreien (Otto).

Digitized by Google

gefällt wird, als arsenige Säure, so kann man auch die Lösung zuerst durch Zusatz von wässeriger schwefliger Säure oder von schwefligsaurem Natron und Eindampfen bis zum Verschwinden des Geruchs reduciren und dann erst mit Schwefelwasserstoff behandeln. Diese Reduction hat nur dann Vortheil, wenn der Niederschlag unmittelbar mittelst Cyankalium reducirt werden soll, was aber jedenfalls unzweckmässig ist. Der auf dem Filter gesammelte, zuerst mit Schwefelwasserstoff haltendem, dann mit reinem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird nun mit verdünntem Ammoniak vorsichtig behandelt, wodurch das Schwefelarsen, die organische Substanz und etwas Schwefelantimon gelöst wird, während der grössere Theil des letzteren neben Blei, Kupfer und Quecksilber zurückbleibt, auf welche Metalle man also in diesem Rückstande zu untersuchen hat. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird von dem Rückstande, der gut ausgewaschen ist, abfiltrirt; das meistens dunkelbraune Filtrat wird zuerst für sich im Wasserbade zur Trockne verdampft, und die trockene Masse dann mit concentrirter chlorfreier Salpetersäure befeuchtet und nochmals verdampft; um nun die organische Substanz noch vollständiger zu zerstören, setzt man etwas reine concentrirte Schwefelsäure hinzu, und erwärmt zuerst einige Stunden im Wasserbade, dann vorsichtig bei einer zuletzt bis 150° C. steigenden Temperatur, bis die Masse vollständig verkohlt ist, und mit destillirtem Wasser ausgezogen nun ein klares farbloses Filtrat giebt, welches bei vorsichtigem Arbeiten jedenfalls nur eine Spur organischer Substanz beigemengt enthält.

Vollständiger noch als auf diesem Wege und sicherer kann die organische Substanz auf trockenem Wege bei Gegenwart von Alkali zerstört werden; der unreine Schwefelniederschlag, oder besser der eingetrocknete ammoniakalische Auszug, wird dann in einem geräumigen Porcellantiegel mit concentrirter chlorfreier Salpetersäure wiederholt befeuchtet und abgedampft, bis der Rückstand nur noch gelblich erscheint; man setzt dann etwas Natron (am besten kaustisches, nicht kohlensaures, um das durch entweichende Kohlensäure verursachte Spritzen zu vermeiden) hinzu bis zur vollständigen Neutralisation, worauf man abdampft und den trockenen Rückstand mischt mit einem feingeriebenen Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Natron, welches letztere hinreichen muss, die Substanz vollständig zu oxydiren. Das Gemenge wird nun in einem Porcellantiegel allmälig erhitzt, zuletzt bis zum ruhigen Schmelzen der Masse. So ist nun alles Organische ganz vollständig zerstört. Beim Aufweichen der Salzmasse in Wasser bleibt, wenn Antimon zugegen war, dieses Metall beim Abfiltriren vollständig als antimonsaures Natron zurück; das Filtrat, welches alles Arsen als arsensaures Natron enthält, wird mit reiner Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und damit abgedampft, um die salpetrige Säure und Salpetersäure vollständig fortzutreiben; die farblose Salzmasse enthält nun schwefelsaures und arsensaures Natron frei von Antimon und organischer Substanz. Wesentlich ist hierbei, dass alle bei dieser Operation nöthigen Materialien, die Säuren wie das Natronhydrat und die Salze durchaus frei von Chlor waren, weil sonst ein Theil des Arsens durch Verflüchtigung als Chlorarsen verloren gegangen ist (Wöhler).

Eine zweite Art, die organische Substanz der Speisen, Organe u. s. w. zu zerstören, ist von Danger und Flandin in Anwendung gebracht; sie versetzen die zu untersuchenden Stoffe in einer Por-

Digitized by Google

cellanschale mit $^1/_6$ bis $^1/_4$ ihres Gewichts von reiner concentrirter Schwefelsäure und erhitzen allmälig, bis die anfangs breiige schwarze Masse nach und nach das Aussehen einer trockenen kohligen Substanz erhalten hat. Der Rückstand wird mit etwas concentrirter Salpetersäure befeuchtet, dann wieder eingetrocknet und nun mit kockendem Wasser behandelt, wodurch eine klare wässerige Flüssigkeit erhalten wird, welche das Arsen als arsenige Säure enthält und fast frei von organischer Substanz ist [1]). Diese Methode ist ganz zweckmässig, mit Leichtigkeit die organische Substanz zu zerstören; nur wenn die zu untersuchende Substanz Chlornatrium enthält, was freilich wohl in der Regel der Fall sein wird, läuft man Gefahr, einen Theil des Arsens als Arsenchlorid durch Verflüchtigung zu verlieren. Sonst ist dieses Verfahren sehr passend, wenn grössere Massen fester organischer Körper zu zerstören sind. Der Umstand, dass Arsenik bei Gegenwart von Salzsäure in höherer Temperatur sich umsetzt, und sich so Arsenchlorid bildet, welches sich verflüchtigt, macht es nothwendig, wo man die Arsen haltenden Substanzen bei Gegenwart von Salzsäure erhitzt, eine zu hohe Temperatur zu vermeiden, oder, wenn die Masse stark erhitzt werden soll, darauf zu sehen, dass in der Masse nicht Salzsäure ist.

Umgekehrt hat man aber auf diesem Verhalten der arsenigen Säure gegen Salzsäure und des Arsenchlorids in der Wärme ein Verfahren gegründet, das Arsen durch Verflüchtigung von den organischen Massen zu trennen. Das reine Chlorarsen siedet bei 182° C.; es verflüchtigt sich aber mit den Dämpfen der Salzsäure schon weit unter seinem Siedpunkte, natürlich aber um so stärker, je höher die Temperatur steigt. Um auf diese Weise das Arsen abzuscheiden, muss es in Verbindung mit Sauerstoff vorhanden sein; bei Gegenwart überschüssiger Salpetersäure soll aber kein Chlorarsen abdestilliren, ein Ueberschuss von Schwefelsäure jedoch wesentlich zum Gelingen beitragen. Man erhitzt die zu untersuchende Masse nach dem Zerkleinern in einer Retorte mit Vorlage, nachdem man geschmolzenes Chlornatrium (oder reines Steinsalz in Stücken) und reine Schwefelsäure, von letzterer aber weniger als zur gänzlichen Zersetzung des Kochsalzes nöthig ist, und nöthigenfalls Wasser hinzugesetzt hat, wodurch die Bildung von schwefliger Säure vermieden wird, deren Gegenwart schädlich ist, wenn man das Destillat unmittelbar in den Marsh'schen Apparat bringen will. Die Destillation wird so weit wie möglich fortgesetzt, weil das Chlorarsen erst bei einer Temperatur über 100° C. fortgeht, daher hauptsächlich gegen Ende der Operation (Schneider, Fyfe). Das saure Destillat enthält flüchtige organische Substanzen und namentlich viel Salzsäure; es ist daher unzweckmässig, es unmittelbar in den Wasserstoff-Apparat zu bringen; auch scheint es nicht so zweckmässig, die Chlorwasserstoffsäure durch Fällung mit salpetersaurem Silber zu entfernen, weil man dann viel freie Salpetersäure erhält, die sich freilich durch Abdampfen entfernen lässt. Am besten ist es wohl, die Salzsäure haltende Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff mit der nöthigen Vorsicht zu fällen, und in dem Niederschlag von Schwefelarsen, der auch organische Substanz enthält, die letztere durch Behandeln mit Salpetersäure oder durch Schmel-

---

[1]) Nach Blondlot enthält die mit Schwefelsäure verkohlte Masse das Arsen hauptsächlich als Schwefelarsen; die Kohle muss daher mit ammoniakhaltendem Wasser ausgezogen, oder, wie oben angegeben, mit Salpetersäure behandelt werden. (Compt. rend. T. XLIV, p. 1222; Chem. Centralbl. 1857, S. 608.)

Digitized by Google

zen mit Salpeter, wie oben ausführlicher beschrieben ist, zu zerstören und das Arsen zu oxydiren.

Von den vielen sonst noch in Vorschlag und zum Theil in Anwendung gekommenen Methoden zur Zerstörung der organischen Substanz verdient nur noch ein Verfahren von Wöhler Beschreibung welches in manchen Fällen besonders vortheilhaft sein wird, so namentlich wenn sehr alte Leichen, oder wenn grosse Massen der Behandlung unterworfen werden sollen. Nach Wöhler werden diese Massen zerschnitten in einer geräumigen Porcellanschale mit reiner Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht übergossen und erwärmt, bis Alles in einen gleichförmigen Brei verwandelt ist; darauf wird die Masse mit Kalioder Natronlauge übersättigt, das Gemenge so weit wie möglich eingetrocknet und nach Zusatz von hinreichend salpetersaurem Natron bis zum Glühen erhitzt. Die Menge des salpetersauren Natrons muss hier so gewählt sein, dass alle organische Substanz vollständig verbrannt aber dennoch ein Ueberschuss von Salpeter soviel wie möglich vermieden wird, was durch einige Proben mit kleinen Quantitäten des Gemenges leicht festzustellen ist. Ist das richtige Verhältniss gefunden so wird die ganze Masse in einem neuen hessischen, zum Glühen erhitzten Tiegel löffelweise nach und nach eingetragen. Die geschmolzene Masse wird in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, die Flüssigkeit, ohne sie zu filtriren, mit reiner Schwefelsäure übersättigt und dann abgedampft, um alle Salpetersäure und salpetrige Säure zu verjagen; das aus dem Rückstande nach dem Verdünnen mit Wasser erhaltene Filtrat enthält nun alles Arsen als Arsensäure, welche entweder unmittelbar oder nach vorhergangener Reduction durch schweflige Säure mittelst Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen gefällt wird Auch bei dieser Methode ist es wesentlich, dass die Materialien, namentlich der Salpeter, kein Chlor enthalten, weil sonst wieder durch Bildung von Chlorarsen ein Verlust stattfindet.

Früher wurde die organische Substanz bei den Untersuchungen auf Arsenik hauptsächlich durch Kochen mit Kalilauge gelöst, die gekochte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und dann zur Zersetzung der organischen Substanz mit Chlorgas behandelt. Statt der umständlichen Behandlung mit Chlorgas würde sich der Zusatz von chlorsauren Kali empfehlen. Abgesehen davon, hat diese Methode den Nachtheil dass beim Kochen der sogenannten Proteinstoffe mit alkalischer Lauge sich leicht etwas Schwefelkalium bildet und bei der Zersetzung der Flüssigkeit mit Säure dann Schwefelarsen niederfällt und so leicht für die Untersuchung verloren geht (Otto); überdies geht auch beim Abdampfen der sauren Lösung leicht etwas Chlorarsen verloren. Diese Methode kann daher leicht ein falsches Resultat geben; sie ist aber auch jetzt ganz entbehrlich, da sie durchaus keine Vorzüge vor den oben beschriebenen hat.

Das Schwefelwasserstoffgas ist bei nöthiger Vorsicht das beste Mittel das Arsen aus seinen Auflösungen vollständig abzuscheiden; statt durch dieses Gas ward früher die Arsensäure aus der unreinen Lösung, wie sie nach der Zersetzung der organischen Substanz erhalten wird, durch Kalkwasser abgeschieden, wodurch ein ungenaues Resultat erhalten wird, da der arsensaure Kalk nicht unlöslich ist, besonders in Salmiak haltender Flüssigkeiten. Statt Kalkwasser würde ungleich zweckmässiger die Fällung durch schwefelsaure Magnesia nach Uebersättigung mit Aetz

ammoniak sein, wodurch sich Arsensäure als Magnesia-Ammoniaksalz vollständig abscheidet.

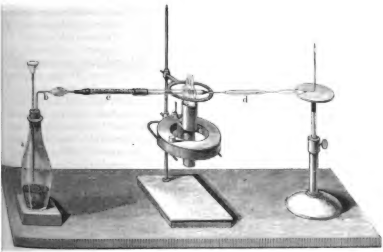
Nachdem nun nach einer oder der anderen Methode eine von organischen Substanzen freie Lösung von arseniger Säure oder Arsensäure (oder ein Niederschlag von reinem Arsensulfid oder Arsenpersulfid) dargestellt ist, ist nun die nächste Aufgabe, **durch Reduction aus den Arsenverbindungen das metallische Arsen** abzuscheiden und darzustellen:

Wir wollen zuerst die Methoden zur Reduction der Arsenoxyde betrachten, sei es, dass man das Arsen unmittelbar in dieser Form erhalten hat, oder dass man das Schwefelarsen durch Oxydation mit Salpetersäure in Arsensäure verwandelt.

Zur Reduction der Arsensäuren ist das Verfahren von **Marsh** am zweckmässigsten, wonach man diese in Arsenwasserstoff verwandelt, indem man sie mit Wasserstoff im Entstehungsmoment zusammenbringt, um dann aus dem Arsenwasserstoff durch Erhitzen für sich oder durch unvollständige Verbrennung das Arsen metallisch abzuscheiden, oder um durch Oxydation des Gases mittelst salpetersaurer Silberoxydlösung eine reinere und vielleicht concentrirtere Lösung von arseniger Säure zu erhalten.

Man hat nun den Wasserstoffapparat zum Behuf der Bildung von Arsenwasserstoff verschiedenartig eingerichtet; am zweckmässigsten wendet man einen gewöhnlichen Wasserstoffentwickelungsapparat an, wie er in Fig. 11. gezeichnet ist: *a* ist eine Gasentwickelungsflasche

Fig. 11.



mit doppelt durchbohrtem Kork (statt welcher natürlich auch eine zweihalsige **Woulff**'sche Flasche dienen kann); *b* ist das rechtwinklig gebogene Gasleitungsrohr mit einer Kugel zur Aufnahme der überspritzenden Flüssigkeit; das Glasrohr *c* enthält zwischen zwei lockeren Pfropfen von Baumwolle Stücke von Chlorcalcium und auch einige

Digitized by Google

Stückchen Kalihydrat [1]). Concentrirte Schwefelsäure darf nicht zun Trocknen des Arsenwasserstoffgases angewendet werden, weil das Ga dadurch gerade wie Schwefelwasserstoff unter Bildung von schwefli ger Säure zersetzt wird. Die Reductionsröhre *d*, von bleifreiem, schwe schmelzbarem Glase, ist etwa 5 bis 7 Millim. im Lichten weit und ha ungefähr 1,5 Millim. Glasdicke; sie ist am besten 0,3 bis 0,4 Mete lang und an vier oder fünf Stellen etwas ausgezogen, aber mit der Vorsicht dass das Glas dadurch nicht zu eng und nicht zu schwach geworden ist die Röhre ist überdies vorn in eine Spitze ausgezogen und am bester rechtwinklig gebogen.

Die Trockenröhre *c* ist mit den Röhren *b* und *d* nur durch Kaut schukröhren verbunden, wenn sie an der einen Seite zu dem Durch messer der Röhre *b* ausgezogen ist; sonst stellt man die Verbindung durch Korke mit dünnen Glasröhren und Kautschuk her.

In das Entwickelungsgefäss kommt reines gekörntes Zink mit so viel Wasser, um die Trichterröhre abzusperren, worauf man reine, und damit der Inhalt der Flasche sich nicht erwärmt, schon mit dem zwei bis dreifachen Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure zusetzt, so das man einen nicht zu starken und möglichst regelmässigen Strom vor Wasserstoffgas erhält, der während der Operation durch zeitweilige Nachgiessen der verdünnten Säure gleichmässig erhalten wird. Sobald das Gas die atmosphärische Luft des Apparates verdrängt hat, wird de dem Chlorcalciumrohr zunächst liegende Theil des Rohrs *d* zum leb haften Glühen erhitzt und 15 bis 20 Minuten so erhalten, zugleich kann man das durch die glühende Röhre streichende Gas, indem man di Spitze nach unten richtet, durch eine verdünnte Lösung von salpeter saurem Silberoxyd leiten. Wenn nun nach der angegebenen Zeit sic hinter der erhitzten Stelle im Reductionsrohr kein dunkler Anflug zeigt und wenn die Silberlösung vollkommen klar geblieben ist, so sind di Materialien, Zink und Säure, frei von Arsen. Zeigen sich dagegen di angegebenen Reactionen, so muss der ganze Apparat vollständig un sorgfältig gereinigt, namentlich auch das Chlorcalciumrohr frisch gefüll werden, wonach dann frische Materialien in gleicher Weise untersuch werden, um die Gewissheit zu erlangen, dass sie frei von Arsen sind Nachdem dies erwiesen ist, wird die saure Flüssigkeit, welche auf Arsen säure oder arsenige Säure untersucht werden soll, nöthigenfalls nac und nach, damit die Entwickelung momentan nicht zu rasch wird, durc das Trichterrohr in den Wasserstoffapparat gebracht, nachdem zuers das Reductionsrohr vor der ersten Verengung zum lebhaften Glühen ge bracht ist. Man erhitzt nun bald eine der folgenden Stellen der Röhre vor einer Verengerung allmälig, damit wenn sich an der ersten Stell ein hinreichend starker Arsenspiegel gebildet hat, man hier die Lamp entfernt, nachdem die zweite Stelle in lebhaftes Glühen gebracht is worauf dann sich auch hier ein Metallspiegel abscheidet. So kann man wenn hinreichend Arsen vorhanden ist, an jeder der engeren Stelle des Rohres einen Arsenspiegel erhalten, der sich nach gänzlicher Voll endung des Versuchs, durch Abschneiden und Zuschmelzen der Röhr an der betreffenden Stelle, prüfen oder aufbewahren lässt. Da aber wäh rend des Glühens leicht ein Theil Arsenwasserstoff unzersetzt entweicht

[1]) Otto hält es für nöthig, wenigstens die vordere Hälfte oder das ganze Rohr mit Kalihydrat zu füllen, um alle Säure zurückzuhalten, damit sich nicht durc überspritzende Schwefelsäure aus dem Chlorcalcium Salzsäure entwickeln kann.

Digitized by Google

so kann man das aus dem glühenden Rohr entweichende Gas an der Spitze des Rohres anzünden und hält dann in die bei Gegenwart von Arsen meistens bläulichweisse Flamme echtes Porcellan; man nimmt hierzu nur kleine Schälchen oder kleine passende Porcellanscherben und wechselt diese so oft sich ein hinreichend starker Fleck gebildet hat, um mit jedem der Flecken eine andere Reaction machen zu können.

Vollständiger noch als in der angegebenen Weise hält man die durch das glühende Rohr entweichenden Spuren von Arsen zurück, wenn man das aus dem erhitzten Rohr tretende Gas in verdünnte Silberlösung leitet, der man nöthigenfalls, sobald alles Silber abgeschieden sein sollte, etwas einer concentrirten Silberlösung zusetzt. Der so erhaltene Metallspiegel und die Silberlösung enthalten bei pünktlicher Arbeit alles Arsen; möglicherweise kann der Spiegel auch, wenn das Antimon nicht durch passende Behandlung vorher abgeschieden war, Antimon neben Arsen enthalten, oder gar nur aus Antimon bestehen; doch ist die (S. 236 u. folgende zu beschreibende) Unterscheidung beider Körper leicht und sicher. Wesentlich zum Gelingen des Versuchs ist es, dass die saure Arsenlösung, wie man sie in den Marsh'schen Apparat brachte, keine Salpetersäure oder kein freies Chlor enthielt; bei Anwesenheit von Salzsäure bilden sich leicht dem Arsen ähnliche Flecke von Zink; die Gegenwart von Quecksilbersalzen und wahrscheinlich auch von anderen Metallsalzen verhindert aber die Bildung von Arsenwasserstoff überhaupt. Hierauf ist also die nöthige Rücksicht zu nehmen.

Die Reduction der Arsensäure lässt sich auch durch Kohle bewerkstelligen, wie ein solches Verfahren schon oben (S. 223) beschrieben ist. Ebenso kann man die Niederschläge von arsenigsauren oder arsensauren Salzen (Kalksalz oder Magnesia-Ammoniaksalz) durch Glühen mit überschüssigem, vorher für sich gut ausgeglühten Kohlenpulver reduciren, wozu sich eine Röhre mit Kugel vollkommen eignet.

Fig. 12.

Das in die Kugel gebrachte, möglichst trockene Gemenge wird durch langsames Erwärmen von aller Feuchtigkeit befreit, und nachdem diese durch Erhitzen oder mittelst Papier aus dem Röhrchen vollständig entfernt ist, bis zum hellsten Glühen erhitzt. Der hierbei erhaltene Arsenspiegel ist vollkommen frei von Antimon.

Statt der Kohle könnte man zu dieser Reduction, nach Otto's Vorschlag, wohl zweckmässig das Gemenge von Cyankalium und kohlensaurem Natron anwenden; jedenfalls ist aber die oben beschriebene Reduction auf nassem Wege mittelst Wasserstoffgas einfacher und sicherer.

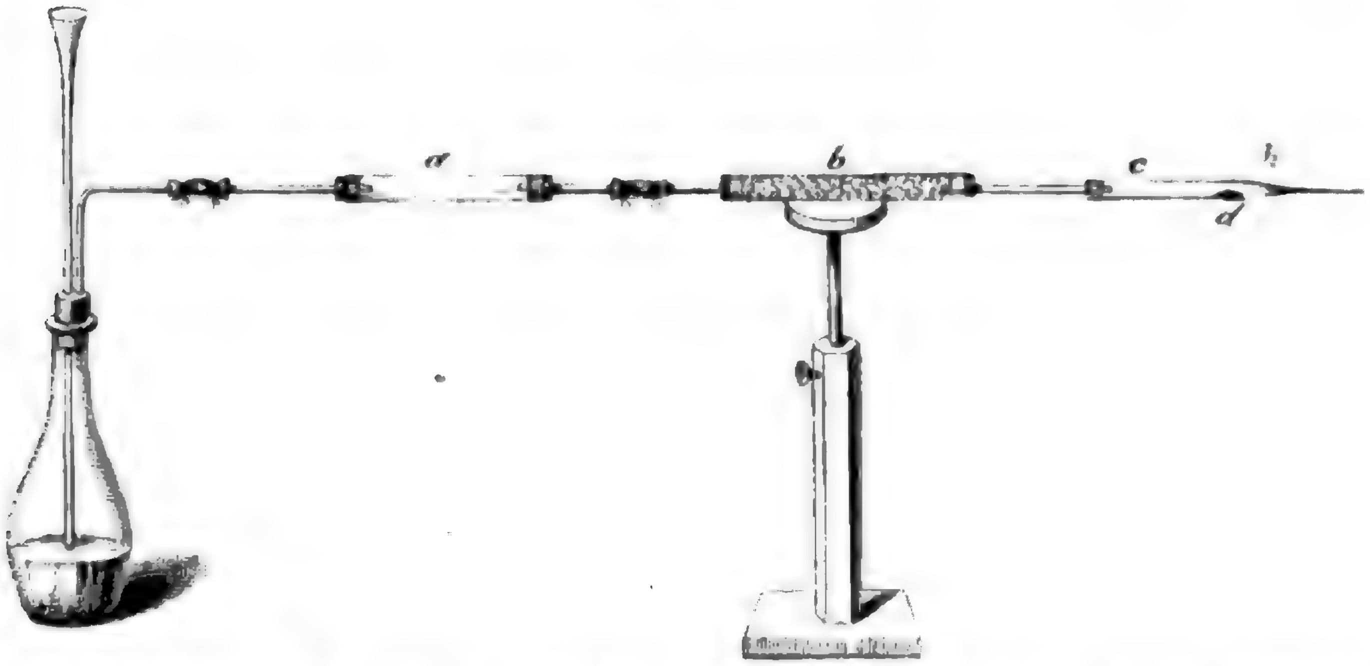
Das Arsen kann nun auch unmittelbar aus dem Schwefelarsen abgeschieden werden, und solche Methoden werden zuweilen deshalb vorgezogen, weil das Arsen in der Regel doch zunächst als Schwefelarsen erhalten wird.

Berzelius wandte hiebei folgendes Verfahren an: das Schwefelarsen wird zuerst in Ammoniak gelöst, wobei zugleich die Sulfide von Blei, Kupfer, Quecksilber u. s. w. zurückbleiben, sowie der grössere Theil von etwa vorhandenem Schwefelantimon (vollständiger bei An-

Digitized by Google

wendung von kohlensaurem Ammoniak, die Lösung wird in einem kleinen Schälchen abgedampft und noch etwas feucht mit trockenem kohlensauren Natron gemengt; man formt aus dem Gemenge Kügelchen oder besser kleine Cylinder, die man mittelst eines Glasstabes bis an die Stelle *d* in eine Glasröhre *c* schiebt, welche, wie Fig. 13 zeigt, mit einem Wasserstoffapparat verbunden wird. Der in der Entwickelungsflasche aus arsenfreien, vorher sorgfältig geprüften Materialien entwickelte reine Wasserstoff geht zuerst durch das mit lockerer Baumwolle gefüllte Rohr *a* und das Chlorcalciumrohr *b*. Man lässt nun Wasserstoffgas in einem mässig starken und gleichmässigen Strom entwickeln, erwärmt, sobald die atmosphärische Luft verdrängt ist, die Substanz allmälig, um die Feuchtigkeit vollständig zu entfernen, und

Fig. 13.



erhitzt danach die Stelle *d* möglichst stark; das Arsen wird reducirt, verflüchtigt sich und setzt sich bei *h* als ein schöner Arsenspiegel ab, der danach weiter untersucht werden muss.

Dieses Verfahren hat, wie H. Rose angiebt, den Nachtheil, dass hiebei nicht alles Arsen aus der Schwefelverbindung reducirt wird; nach ihm ist die Reaction hier nämlich folgende: ist ursprünglich Arsensulfid, AsS_3, vorhanden, so bildet sich beim Mischen mit kohlensaurem Natron durch theilweise gegenseitige Zersetzung arsenigsaures Natron und sulfarsenigsaures Natriumsulfuret; beim Erhitzen für sich verliert sowohl die Sauerstoff- wie die Schwefelverbindung des Arsens $^2/_5$ Arsen, indem sie sich in Arsensäure und Arsenpersulfid verwandeln:

$$5\,AsS_3 = 3\,AsS_5 + 2\,As \text{ und } 5\,AsO_3 = 3\,AsO_5 + 2\,As.$$

Das abgeschiedene metallische Arsen verflüchtigt sich natürlich, zugleich wird aus dem Sauerstoffsalz durch Einwirkung des Wasserstoffs das Arsen vollständig reducirt und abgeschieden, während das Arsen im sulfarsensauren Schwefelmetall ($NaS.AsS_5$) hier keine Veränderung erleidet und für die Beobachtung verloren geht. Ist der Arsenverbindung so viel Schwefel schon beigemengt, dass alles Arsen in Arsenpersulfid-Natrium verwandelt werden kann, so würde selbst gar kein Arsenmetall verflüchtigt werden.

Ein anderer Verlust wird dadurch herbeigeführt, dass ein Theil des reducirten Arsengases sich nicht in der Röhre absetzt, sondern mit dem Wasserstoffgas fortgeht, und zwar, nach Fresenius, nicht damit verbunden, sondern nur fein vertheilt in dem Gase, so dass es sich voll-

Digitized by Google

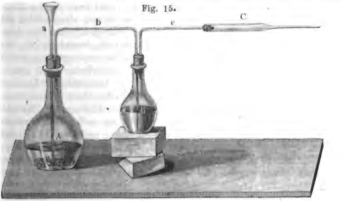
ständig ablagert, wenn man es durch eine hinreichend lange Röhre, die mit lockerer Baumwolle gefüllt ist, leitet.

Der nach diesem Verfahren erhaltene Metallspiegel kann endlich auch Antimon enthalten, welches Metall sich vom Arsenspiegel nach dem unten (S. 239) zu beschreibenden Verfahren durch successive Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff unterscheiden und trennen lässt. Dieser letztere Uebelstand, die Beimengung von metallischem Antimon, lässt sich nun vollständig vermeiden, wenn die Reduction statt im Wasserstoffgas mit Cyankalium vorgenommen wird, und zwar nach dem von Fresenius und v. Babo angegebenen Verfahren am besten in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas. Beschreiben wir zuerst das Verfahren. Nachdem das bei der ersten Fällung mit Schwefelwasserstoffgas erhaltene, noch mit organischer Substanz gemengte Schwefelarsen mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt, und die so erhaltene Lösung nochmals mit Schwefelwasserstoffgas gefällt war, wird der Niederschlag in wässerigem Ammoniak gelöst und die Lösung in einer Porcellanschale abgedampft; aus dem Gewicht des trockenen Rückstandes von Arsensulfid (AsS_3) lässt sich, wenn es auch nicht absolut rein ist, das Gewicht der gefundenen Menge von arseniger Säure doch annähernd berechnen. Man mengt nun in einer erwärmten Reibschale 1 Thl. von diesem trockenen Schwefelarsen mit 4 Thln. eines vollkommen trockenen Gemenges von Liebig'schen Cyankalium ($^1/_4$) und wasserfreiem kohlensauren Natron ($^3/_4$); das Gemenge wird nun rasch, ehe es Feuchtigkeit anzieht, in die Reductionsröhre (Fig. 14) gebracht, und zwar so, dass alles zusammen

Fig. 14.

an der Stelle *de* liegt; die etwa 20 bis 30 Centimeter lange Röhre wird an den Kohlensäure-Entwickelungsapparat Fig. 15 befestigt, in welchem die in *A* entwickelte Kohlensäure zuerst in *B* durch Schwefelsäure getrocknet

Fig. 15.



wird und dann erst in die Reductionsröhre *C* tritt. Die Kohlensäure wird aus Marmor oder festem Kalkstein mittelst Salzsäure entwickelt, um einen langsamen und gleichmässigen Gasstrom zu erhalten; man lässt das Gas durch ein Glas mit flüssiger Schwefelsäure gehen, um die

Digitized by Google

Stärke des Stroms deutlich sehen zu können. Zweckmässig kann man hier einen nach dem Princip der Wasserstoff-Feuerzeuge construirten, immer in Bereitschaft stehenden Kohlensäure-Entwickelungsapparat anwenden, wie man solche Apparate von sehr verschiedener äusserer Form besonders für Wasserstoffgas hat, und auch für Schwefelwasserstoffgas in Anwendung findet.

Das Gemenge von Schwefelarsen mit Cyankalium und Soda wird nun in dem ganz langsamen Gasstrome zuerst durch schwaches Erwärmen sorgfältig und aufs vollständigste ausgetrocknet, worauf, sobald alle Feuchtigkeit aus der Röhre entfernt ist, bei starkem Glühen eine Reduction und Verflüchtigung von Arsen eintritt, welches sich dann in dem vorderen Theil bei *h* (Fig. 14) metallisch absetzt, und, indem man mit der Lampe gegen *c* fortrückt, gegen den verengten Theil der Röhre getrieben und hier gesammelt werden kann. Sobald die Reduction vollendet ist, wird das Rohr bei *i* zugeschmolzen und durch Erhitzen der Spitze alles Arsen bei *h* concentrirt, wodurch der Spiegel einen besonders reinen Metallglanz erhält.

Diese Reductionsmethode mit Cyankalium in einer Kohlensäure-Atmosphäre hat den grossen Vortheil, dass der Metallspiegel hier jedenfalls ganz frei von Antimon ist; denn wenn der Schwefelniederschlag Antimon enthält, so bleibt dieses, sowie auch Zinn, vollständig im Rückstand und kann beim Auflösen desselben leicht gefunden werden. Auf der anderen Seite hat diese Methode auch mehrere Nachtheile, es verflüchtigt sich namentlich selbst bei der grössten Vorsicht immer etwas Arsen mit dem fortgehenden Kohlensäuregas, welches daher den bekannten Knoblauchgeruch zeigt; es entweicht um so mehr Arsen, je stärker der Strom ist, daher man vor allem auf eine sehr langsame Gasentwickelung zu sehen hat. Auch das Forttreiben des Arsenspiegels von einer Stelle zur andern veranlasst immer einen geringen Verlust von Arsen. Endlich wird aber auch hier, wie bei der Reduction in Wasserstoff, das Arsen nicht vollständig reducirt, indem ein Sulfosalz von Arsenpersulfid mit Rhodankalium zurückbleibt, aus welchem das Arsen durch Erhitzen nicht abgeschieden wird. Löst man diesen Rückstand in Wasser und versetzt die Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich das Schwefelarsen ab. Man muss daher dafür sorgen, dass das Arsen als Sulfid (AsS_3) und nicht als Persulfid (AsS_5) angewendet wird; namentlich aber darf kein überschüssiger Schwefel beigemengt sein, weil dieser beim Erhitzen Arsenpersulfid bildet, und so möglicherweise keine Spur Arsen reducirt wird, während es doch in bemerkbarer Quantität in dem Gemenge ist. Endlich müssen auch reducirbare Metalle wie Blei, Kupfer vorher abgeschieden sein, weil diese allerdings die Reduction des Arsens nicht verhindern, aber indem sie selbst reducirt werden, verbinden sie sich mit dem reducirten Arsen und verhindern dadurch dessen Verflüchtigung vollständig (H. Rose[1]).

Man könnte den grossen Vortheil dieser Methode, dass gar kein Antimon verflüchtigt werden und sich dem Arsenspiegel beimengen kann, bei Vermeidung der meisten Nachtheile beibehalten durch Abänderung dieses Verfahrens in der Weise, dass man das Schwefelarsen durch Behandeln mit Salpetersäure oxydirt, die Masse mit Schwefelsäure verdampft, um alle Salpetersäure zu verjagen, und den Rückstand zuerst mit Natron neutra-

[1]) Berl. Akad. Berichte 1853, S. 441; Pogg. Annal. Bd. XC, S. 193; Pharm. Centralbl. 1853, S. 593; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 667.

Digitized by Google

lisirt und abdampft, und nach dem vollständigen Austrocknen mit Cyankalium und Soda gemengt, wie angegeben, reducirt; der nach dem Glühen bleibende Rückstand enthält hier alles Antimon, und wenn nicht Blei, Kupfer und andere leicht reducirbare Metalle vorhanden sind, kein Arsen. Aber auch hier geht eine kleine Menge Arsen verloren, das mit der Kohlensäure leichter entweicht als mit Wasserstoff. Wenn es sich daher um Auffindung und Erkennung sehr kleiner Mengen von Arsen handelt, so ist jedenfalls die Reduction der Arsenoxyde im Marsh'schen Apparate der Reduction durch Cyankalium in Kohlensäure vorzuziehen. Hat man aber reichlichere Mengen Schwefelarsenik erhalten, so kann man dieses für sich oder nachdem es oxydirt ist, mit Cyankalium und Soda mengen, und dann nach dem beschriebenen Verfahren, oder ohne eine Kohlensäure-Atmosphäre durch Erhitzen für sich in einem Glasröhrchen mit Kugel von der Form der Fig. 16 und 17 reduciren; man bringt

Fig. 16.

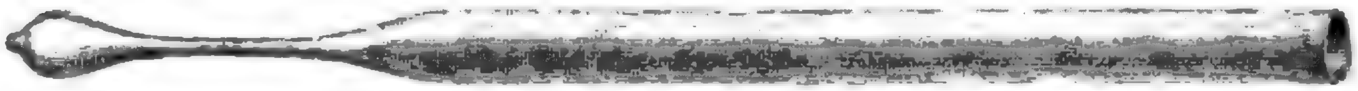
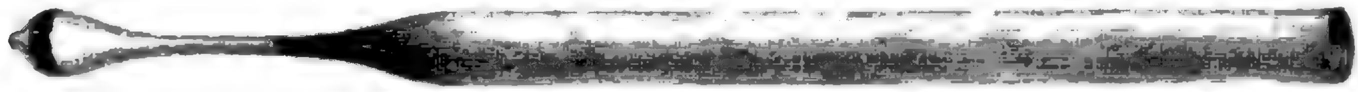


Fig. 17.



das Gemenge in die Kugel (Fig. 16), die aber nur zur Hälfte höchstens gefüllt sein darf, reinigt das Röhrchen durch etwas Papier mit Hülfe eines Drahts von allem Staub, trocknet durch gelindes Erwärmen und nimmt die dabei im Röhrchen sich condensirende Feuchtigkeit sorgfältig mit Papier fort, worauf das Gemenge bis zum Schmelzen und zum lebhaften Glühen, welches einige Zeit unterhalten werden muss, erhitzt wird; das dabei durch Reduction gebildete Arsen verflüchtigt sich und setzt sich im engeren Theil des Rohrs als Metallspiegel ab (Fig. 17), aber deutlich nur wenn hier keine Feuchtigkeit war. Sehr geringe Spuren Arsen können hier allerdings verloren gehen, da ein kleiner Theil des Metalls sich durch die im Röhrchen enthaltene Luft oxydirt; nimmt man ein nicht zu weites Rohr, so kann diese Menge nur äusserst gering sein, da die geringe Luftmenge durch Erhitzen noch stark verdünnt ist.

Früher wurde zur Abscheidung des Arsens aus Schwefelarsen dieses mit Kohle haltendem Alkali erhitzt; man nahm ein Gemenge von Aetzkalk und Kohle, auf mechanischem Wege durch Mischen von 3 Thln. Kalk und 1 Thlr. Kienruss erhalten, oder durch Glühen von weinsaurem Kalk dargestellt; eben so fand der sogenannte schwarze Fluss Anwendung, das Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle und andere ähnliche mehr. Man bringt das Schwefelarsen in die Spitze einer Glasröhre, wie Fig. 8 (S. 223) zeigt, darüber das Kohle haltende Alkali und erhitzt sodann zuerst das Gemenge von Alkali und Kohle, dann das Arsensulfid. Ein Theil des letzteren geht leicht unreducirt durch das Alkali fort und es ist daher die Reduction weniger vollständig, als bei Cyankalium und Soda, weshalb die anderen Gemenge nicht leicht mehr in Anwendung kommen.

Man hat nun nach den beschriebenen Methoden zuerst alle organische Substanz mehr oder weniger vollständig zerstört, darauf

Digitized by Google

das Arsen als unlösliche Verbindung abgeschieden, und es dann endlich durch Reduction im reinen metallischen Zustand erhalten. Es bleibt nur übrig, durch die Eigenschaften des Metallspiegels nachzuweisen, dass er wirklich Arsen ist oder enthält; er könnte nämlich, im Marsh'schen Apparate dargestellt, bei Anwendung unreiner, organische Substanz enthaltender Flüssigkeit noch Kohle enthalten; bei Anwendung von Zink mit Salzsäure könnten die Flecken in der Glasröhre auch von etwas Zink herrühren; war in der zu prüfenden Flüssigkeit auch Antimon enthalten, so hat sich auch ein Antimonspiegel gebildet. Der wesentliche Nachtheil der Reduction durch Wasserstoff auf nassem Wege bei dem sogenannten Marsh'schen Verfahren besteht nämlich darin, dass Antimonoxyd hierbei ganz analog den Arsenoxyden in Antimonwasserstoffgas (H_3Sb) verwandelt wird, welches sich beim Erhitzen wie beim unvollständigen Verbrennen genau wie jenes zersetzt unter Abscheidung eines Antimonspiegels; glücklicherweise ist es nicht schwer, diesen durch seine Reactionen mit der grössten Sicherheit von dem ähnlichen Arsenspiegel zu unterscheiden, auch wenn beide neben einander sich gebildet haben.

Mag der Metallspiegel nun Antimon enthalten können, oder mag er nach seiner Darstellung schon absolut frei davon sein, immer muss man durch Hervorbringung der charakteristischen Reactionen des Arsens ihn als solches nachweisen. Wir wollen nun zuerst die Eigenschaften und Reactionen, welche sich beim Untersuchen des reinen Arsenspiegels ergeben, beschreiben.

Der Arsenspiegel ist stark glänzend schwarzbraun oder braunschwarz, an den nicht zu dicken Stellen gegen ein weisses Papier gehalten, ist er vollkommen durchscheinend braun. Der Arsenspiegel hat sich in der Röhre nur hinter der erhitzten Stelle (der Richtung des Gasstromes nach) abgelagert, und zwar wegen seiner Flüchtigkeit nicht unmittelbar an dieser; wegen der Flüchtigkeit entweicht auch ein Theil des Gases mit dem Wasserstoff, und beim Anzünden des knoblauchartig riechenden Gases werden auf Porcellan Metallflecke erhalten; diese Flecke sind schwarzbraun, oder in sehr dünnen Schichten braun bis hellbraun.

Wird das Glasrohr an der Stelle, wo sich der Arsenspiegel befindet, abgeschnitten und hier in einer kleinen Lampe erhitzt, so zeigt sich die Färbung der Flamme, und namentlich der starke unverkennbare Knoblauchgeruch.

Werden die Theile des Glasrohrs, in welchen sich der Metallspiegel zeigt, abgeschnitten und in einem engen Reagensrohr erhitzt, so verflüchtigt der Spiegel sich leicht und vollständig, und in dem Reagensrohr findet man ein weisses, im Sonnenlicht glänzendes krystallinisches Sublimat, welches auch unter der Loupe deutliche Kryställchen zeigt; es löst sich in kochendem Wasser, besonders bei Zusatz von etwas Salzsäure oder von Ammoniak, und die saure Lösung giebt mit Schwefelwasserstoff einen rein gelben, in Schwefelammonium oder auch in reinem Ammoniak leicht löslichen Niederschlag.

Der Arsenspiegel löst sich sehr leicht beim Befeuchten mit wenigen Tropfen einer alkalischenLösung von unterchlorigsaurem Natron, welches durch Einleiten von Chlor in kohlensaures Natron erhalten war, aber kein freies Chlor enthalten darf (weil dadurch auch Antimon gelöst würde). Die so erhaltene Lösung kann nach dem Ansäuern mit

Digitized by Google

Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, oder man kann die darin enthaltene Arsensäure als Magnesiasalz abscheiden (s. unten).

Die Arsenflecke lösen sich beim Betupfen mit Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 leicht auf schon in der Kälte, oder bei ganz gelindem Erwärmen; auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd entsteht bei vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak ein gelber, in Salpetersäure und in Ammoniak oder auch in Essigsäure löslicher Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd. Wird die Lösung in Salpetersäure stärker erhitzt, so wird durch salpetersaures Silberoxyd bei Neutralisation mit Ammoniak ein rothbrauner, oder auf Zusatz von Weinsäure mit überschüssigem Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia ein weisser krystallinischer Niederschlag von arsensaurem Salz erhalten.

Wird das Arsenwasserstoffgas in gelöstes salpetersaures Silberoxyd geleitet, so fällt Silber nieder und in der Lösung ist jetzt freie arsenige Säure neben freier Salpetersäure und überschüssigem salpetersauren Silberoxyd; auf Zusatz von Ammoniak scheidet daher das Filtrat gelbes arsenigsaures Silberoxyd aus. Aus der sauren Lösung kann nach Abscheidung des Silbersalzes durch Salzsäure das Arsen auch durch Schwefelwasserstoff gefällt und erkannt werden.

Wenn der Arsenspiegel in einer Porcellanschale mit einem Tropfen Schwefelammonium befeuchtet und dieses darauf in sehr gelinder Wärme abgedampft wird, so bildet sich gelbes Schwefelarsen, welches sich bei Zusatz von wenig Salzsäure, selbst wenn man diese in gelinder Wärme darauf verdampfen lässt, nicht verändert, sich aber schnell in wässerigem und in kohlensaurem Ammoniak vollständig löst. Hat man den Arsenspiegel in einem Glasrohr, so leitet man trockenes Schwefelwasserstoffgas darüber, indem man zugleich in der dem Gasstrom entgegengesetzten Richtung nach und nach vorrückend den Spiegel mit einer kleinen Lampe erwärmt; es bildet sich hier gelbes Arsensulfid, welches durch einen Strom trockenen Salzsäuregases sich nicht verändert.

Uebergiesst man den Arsenspiegel mit etwas Salzsäure und setzt einige Körnchen von chlorsaurem Kali zu, so löst sich der Metallspiegel leicht schon in der Kälte; fügt man nach schwachem Erwärmen nun etwas Weinsäure und überschüssiges Ammoniak hinzu, so giebt die klare Lösung auf Zusatz von schwefelsaurer Magnesia einen krystallinischen Niederschlag von arsensaurem Magnesia-Ammoniak. Die angeführten Reactionen sind jedenfalls schon ausreichend, das Arsen unzweifelhaft als solches zu constatiren. Ausserdem kann man auch noch folgende Reactionen machen, namentlich mit den in einzelnen Porcellanschälchen oder auf Porcellanscherben hergestellten Arsenflecken.

Legt man ein Stück feuchten Phosphor auf ein Uhrglas oder Schale, um die Bildung von Ozon zu veranlassen, und deckt dann ein Schälchen mit einem Arsenfleck so darüber, dass das entstehende Ozon auf das Arsen wirken kann, so wird der Metallfleck in wenigen Stunden verschwunden sein durch Oxydation des Arsens; die Stelle, an welcher sich Arsen befand, wird nun feuchtes Lackmuspapier röthen. Bringt man einen Tropfen Brom in ein kleines Gefäss, welches man mit der Schale bedeckt, so färbt sich der in der letzteren enthaltene Arsenfleck bald citrongelb; beim Aussetzen an die Luft wird er schnell durch Zersetzung farblos und giebt dann mit Schwefelwasserstoffgas einen gelben, in Ammoniak leicht löslichen Fleck.

Lässt man Joddampf in ähnlicher Weise wie den Bromdampf auf

Digitized by Google

den Arsenspiegel einwirken, so wird der Fleck bald hell gelblichbraun, an der Luft wird er zuerst gelbbraun und verschwindet bei längerem Aussetzen; durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff bildet sich dann sogleich gelbes Schwefelarsen. Eine concentrirte Lösung von jodsaurem Kali färbt die Arsenflecke zuerst zimmtbraun und löst sie dann schnell.

Eine Lösung von Nitroferrocyankalium löst dagegen den Arsenspiegel nicht.

Antimon verhält sich in vielen Beziehungen dem Arsen sehr ähnlich, namentlich aber zeigt der Antimonwasserstoff in Bezug auf Bildung beim Hineinbringen von Antimonoxyden in den Wasserstoffapparat, wie in seinem Verhalten beim Erhitzen für sich, und beim unvollständigen Verbrennen, unglücklicherweise dasselbe Verhalten, und man kann daher, da Antimonpräparate, namentlich das weinsaure Antimonoxyd-Kali, der Brechweinstein, als Arzneimittel gebraucht werden, bei einer gerichtlichen Untersuchung nach der angegebenen Behandlung im Wasserstoffapparat einen Metallspiegel erhalten, der nur Antimon ist, und in diesem Fall zeigt er folgende Eigenschaften.

Der Antimonspiegel findet sich, da das Antimonwasserstoffgas leichter zersetzbar als Arsenwasserstoff und das Antimon weniger flüchtig als Arsen ist, nicht bloss hinter, sondern auch vor der erhitzten Stelle und nahe an derselben. Die Flecke sind, wo sie am heissesten wurden, mehr weiss, und zeigen hier unter der Loupe selbst kleine geschmolzene Metallkügelchen; weiterhin ist der Spiegel in dünnen Schichten auch wohl bräunlich, ohne aber einen zusammenhängenden glänzend braunen Ueberzug zu bilden.

Das Antimon lässt sich schwieriger als Arsen im Wasserstoffgasstrom verflüchtigen; bei einem starken Gasstrom verflüchtigt es sich jedoch auch; zuerst aber verändert der Metallspiegel beim Erhitzen sein Ansehen, indem das Antimon zu kleinen weissen, unter der Loupe glänzenden Metallkügelchen zusammenschmilzt; das entweichende Gas bleibt dabei ganz geruchlos. Bei der unvollständigen Verbrennung von Antimonwasserstoffgas werden auf Porcellan mehr sammetschwarze, nicht glänzende Flecke erhalten, die nur, wenn sie sehr dünn sind, Glanz haben, aber dabei eisenschwarz oder dunkelgraphitfarbig, und am äussersten Rande bräunlich-grau erscheinen.

Beim Erhitzen des Metallspiegels in einer Lampe bei Zutritt der Luft zeigt sich kein Geruch; beim Erhitzen in einem weiten Glasrohr zeigt sich ein glänzendes Sublimat, welches weder in Wasser noch in Ammoniak löslich ist, sich aber leicht in Salzsäure löst und dann mit Schwefelwasserstoff einen orangerothen Niederschlag giebt, der sich kaum in Ammoniak löst.

Unterchlorigsaures Natron, welches kein freies Chlor enthalten darf, löst den Antimonspiegel nicht.

Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 macht auch den Antimonfleck verschwinden. Die Flüssigkeit lässt aber das ungelöste Antimonoxyd durch die Trübung erkennen, wenn seine Menge nicht zu gering ist; die saure Flüssigkeit giebt, mit salpetersaurem Silber versetzt und mit Ammoniak neutralisirt, keine Reaction; Schwefelwasserstoff giebt in der Flüssigkeit einen orangerothen, in wässerigem und auch in kohlensaurem Ammoniak nicht merkbar löslichen Niederschlag.

Wird Antimonwasserstoffgas in die Lösung von salpetersaurem

Digitized by Google

Silberoxyd geleitet, so wird es zersetzt, es fällt metallisches Silber und daneben alles Antimon nieder, so dass das Filtrat keine Spur Antimon enthält, und nach Abscheidung des überschüssigen Silbersalzes daher nicht durch Schwefelwasserstoffgas verändert wird.

Schwefelammonium auf einen Antimonfleck gebracht und damit erwärmt, hinterlässt beim Verdampfen rothes Schwefelantimon; betupft man dieses mit einem Tropfen starker Salzsäure, so verschwindet beim Verdampfen der Fleck leicht und vollständig, oder es bleibt höchstens, wenn die Säure zu wässerig war, etwas weisses Antimonoxyd zurück. Wird der Antimonspiegel zuerst mit trockenem Schwefelwasserstoffgas bei schwachem Erwärmen behandelt, so bildet sich rothes Schwefelantimon, welches, in ganz trockenem Salzsäuregas schwach erwärmt, sich vollständig verflüchtigt als Antimonchlorid und Schwefelwasserstoff. War das Chlorwasserstoffgas nicht ganz trocken, so bleibt wohl ein Hauch von weissem Antimonoxyd zurück.

In der Kälte wirkt Salzsäure nach Zusatz von wenig chlorsaurem Kali nicht merkbar auf den Antimonspiegel ein; beim Erwärmen löst sich das Metall leicht; nach Zusatz von Weinsäure und Ammoniak bringt schwefelsaure Magnesia in der klaren Lösung keinen Niederschlag hervor.

Man sieht, dass Arsen- und Antimonspiegel, so ähnlich sie sich sind, doch auch sehr abweichende Eigenschaften zeigen; das Verhalten der Metallspiegel beim Erhitzen für sich, der Unterschied der Lösung in Salpetersäure, das abweichende Verhalten gegen unterchlorigsaures Natron, sowie bei der auf einander folgenden Behandlung mit Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff und Salzsäure, sowie die Verschiedenheit in Bezug auf das Verhalten der gasförmigen Wasserstoffverbindungen gegen gelöstes salpetersaures Silberoxyd, das alles sind Unterschiede, welche so bestimmt sind, dass eine Verwechselung von Antimon und Arsen nicht möglich ist; am wenigsten sicher können die beiden Metalle, als spiegelnde Ueberzüge in Glasröhren oder auf Porcellan erhalten, nach der Farbe unterschieden werden.

Weitere Unterschiede für die beiden Metalle sind nur noch nachstehende: In einer Atmosphäre von Ozon, durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur gebildet, oxydirt sich das Antimon äusserst langsam erst nach mehreren Tagen; an der Stelle, wo sich das Oxyd befindet, wird Lackmuspapier nicht geröthet; Bromdampf färbt das Antimon schnell, rascher noch als Arsen; der orangerothe Fleck verschwindet bald an der Luft; auf Zusatz von Schwefelwasserstoff zeigt sich dann eine orangerothe Färbung, auf welche wässeriges Ammoniak nur äusserst langsam einwirkt. In etwas Joddampf färbt sich der Antimonfleck carmeliterbraun; die Farbe wird an der Luft orange, aber verschwindet auch nach längerer Zeit nicht; Schwefelwasserstoff giebt wieder die rothe Färbung.

Eine Lösung von jodsaurem Kali greift den Antimonspiegel selbst nach mehreren Stunden nicht an.

Nitroprussidkalium löst dagegen Antimonflecken leicht auf.

In manchen Fällen wird man es mit einem Metallspiegel zu thun haben, der gleichzeitig Arsen und Antimon enthält; hier ist nach den Versuchen von Pettenkofer und von Fresenius es am zweckmässigsten, den in der Glasröhre enthaltenen Metallspiegel zuerst in einem äusserst langsamen Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas wenig

Digitized by Google

zu erwärmen; man sieht hierbei oft schon im vorderen Theil der Röhre gegen die Oeffnung zu schwarzes oder orangerothes Schwefelantimon und weiterhin gelbes Schwefelarsen; leitet man nun ganz trockenes Chlorwasserstoffgas über diese Schwefelmetalle, so zersetzt sich auch ohne Erwärmen das Antimonsulfid und verschwindet vollständig; das dabei entweichende Chlorantimon kann in Wasser aufgefangen und weiter geprüft werden; das Schwefelarsen, durch die Salzsäure nicht verändert, bleibt vollständig in der Röhre zurück.

Man kann auch bei Gegenwart beider Metalle die Wasserstoffverbindung in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd leiten, wobei dann alles Antimon sich mit dem Silber niederschlägt, während alles Arsen in Lösung bleibt.

Löst man das Gemenge beider Metalle in Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali in der Wärme, so wird nach Zusatz von Weinsäure, welche die Fällung von Antimonsäure verhindert, beim Zusetzen von hinreichend Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia alle Arsensäure in dem Doppelsalze niederfallen, während die Antimonsäure vollständig in Lösung bleibt.

Am zweckmässigsten erscheint es bei Untersuchung auf Arsen, den unreinen, beim ersten Fällen der Metalllösung mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag, zum Reinigen von organischen Substanzen, mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron zusammen zu schmelzen (s. S. 226), indem hier alles Antimon als antimonsaures Natron zurückbleibt, das für sich untersucht werden kann, während die Lösung dann reines arsensaures Natron enthält.

Nach der bei der Wichtigkeit des Gegenstandes für den Chemiker, besonders für den Pharmaceuten, der so häufig berufen ist, hier als Gehülfe des Richters zu wirken, nothwendigerweise ausführlich gegebenen Behandlung desselben ist also die Aufgabe bei einer solchen legalen Untersuchung auf Arsenik, falls dieses sich nicht schon mechanisch trennen lässt, zuerst die organische Substanz zu zerstören, am leichtesten in der Regel auf nassem Wege durch die Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, zuweilen auf trockenem Wege durch Schmelzen mit Soda und Salpeter; dann weiter die Abscheidung des Arsens durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und die Reinigung des Niederschlags, wenn er noch organische Substanz enthält, durch Salpetersäure und Schwefelsäure oder Schmelzen mit salpetersaurem und kohlensaurem Alkali. Die erhaltene reine Arsenverbindung ist endlich, wenn man ein Arsenoxyd hat, auf nassem Wege durch Einwirkung von Wasserstoffgas, oder auf trockenem Wege durch Cyankalium oder Kohle zu reduciren, oder das Schwefelarsen durch Cyankalium oder mit Hülfe von Wasserstoff zu zersetzen. Endlich ist der Metallspiegel genau auf seine Eigenschaften zu prüfen und namentlich die Unterscheidung von Antimon zu berücksichtigen.

Hat der Chemiker nun hiernach bei einer gerichtlichen Untersuchung Arsen dargestellt und seine Eigenschaften erkannt, so hat er neben dem ausführlichen, den Gang der Untersuchung hinreichend genau angebenden Bericht einen Metallspiegel in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen, so wie, wenn es möglich ist, einen Rest von Schwefelarsen und wenn es nicht verbraucht, den Theil der ursprünglichen Substanz, der im Anfang zurückgestellt wurde, dem Richter zu übergeben, erstere

Digitized by Google

Proben als Beweismittel, das letztere um eine Controle durch einen anderen Chemiker möglich zu machen. *Fe.*

Arsen, gediegen, findet sich in grösserer Menge an verschiedenen Orten des sächsischen und böhmischen Erzgebirges, dann zu Andreasberg am Harz, Kapnik in Siebenbürgen und einigen anderen Orten. Bildet traubige, nierenförmige, kugelige und krummschalige Massen von feinkörniger bis dichter Structur, seltener mehr oder weniger undeutliche rhomboëdrische Krystalle. Im frischen Zustande lichtbleigrau, an der Luft aber sehr bald graulichschwarz anlaufend. Chemische Eigenschaften ganz wie die des künstlich dargestellten Arsens, nur durch einige zufällige Beimengungen modificirt. *Th. S.*

Arsenantimon s. **Antimonarsen** S. 62.

Arsenblende. Unter dieser Benennung kann man die natürlich vorkommenden Schwefelverbindungen des Arsens zusammenfassen.

Rothe Arsenblende, Realgar = AsS_2, Arsensulfür (s. d.). Kommt, namentlich zu Kapnik und Felsöbanya, in schön ausgebildeten, morgenrothen Krystallen monoklinoëdrischer Gestalt vor. Strich pomeranzengelb. Die dem Lichte ausgesetzten Krystalle zerfallen allmälig zu Pulver.

Gelbe Arsenblende, Auripigment, Operment, Rauschgelb = AsS_3, Arsensulfid. Von rhombischer Krystallform, citrongelber bis pomeranzengelber Farbe und gleichfarbigem Strich. Am häufigsten in breitstängligen und blätterigen Aggregaten. Ebenfalls zu Kapnik und Felsöbanya, sowie an einigen anderen Fundorten vorkommend. — Dimorphin, nach Scacchi eine in zwei verschiedenen Krystallformen auftretende Schwefelarsen-Verbindung, welche hinsichtlich ihres Schwefelgehaltes zwischen Arsensulfür und Arsensulfid steht und vielleicht As_2S_3 ist. In äusserst kleinen Krystallen als Sublimationsproduct auf Gesteinsklüften der Solfatara bei Neapel. Pomeranzengelb, stark glänzend, durchscheinend bis durchsichtig. *Th. S.*

Arsenblüthe. Arsenikblüthe. Arsenit. *Arsenic oxydé. — Oxyd of Arsenic; Arsenicbloom.* Ein seltenes Mineral, meist in nadel- und haarförmigen Krystallen, auch massig, mit kugeliger und traubiger Aussenfläche und selbst als erdiger Beschlag vorkommend, äusserst selten in Krystallen (regulären Octaëdern). Es ist mehr oder weniger reine arsenige Säure, ist weiss bis graulichweiss, nur zufällig gelb, roth oder grün, durchscheinend, glas- bis seidenglänzend, hat ein specif. Gewicht = 3,69 bis 3,71 und ist härter als Gyps. Es zeigt alle Eigenschaften der arsenigen Säure. Es findet sich meist nur als Verwitterungsproduct in älterem und jüngerem Gebirge und in alten Grubengebäuden, so zu St. Andreasberg, Mariakirch, Kapnik in Ungarn, Bieber bei Hanau u. s. w. *Fe.*

Arsenbromid, Arsenbromür: $AsBr_3$. Von Serullas zuerst dargestellt. Man kennt von den Verbindungen des Arsens mit den Halogenen bis jetzt nur die der arsenigen Säure entsprechenden Verbindungen.

Das Arsenbromid wird dargestellt durch Eintragen von pulverisirtem metallischen Arsen in Brom, so lange man noch eine Feuererscheinung wahrnimmt, der Rückstand wird der Destillation unterworfen,

Digitized by Google

wobei das Arsenbromid als eine farblose Flüssigkeit, welche bald erstarrt, übergeht.

Es besitzt bei gewöhnlicher Temperatur eine butterartige Consistenz, schmilzt bei 20° bis 25° C. und siedet bei 220° C.; durch Wasser wird es in Bromwasserstoffsäure und arsenige Säure zerlegt (Serullas) [1]). *(J. L.) Schl.*

Arsenchlorid, Arsenchlorür, Arsenikbutter, ätzendes Arseniköl: $AsCl_3$.

Die Einwirkung des Chlors auf Arsen ist sehr heftig, Arsen verbrennt im Chlorgas. Zur Darstellung des Arsenchlorids bringt man das Arsen in eine tubulirte Retorte und leitet unter Erwärmen trockenes Chlorgas darüber, es verbrennt nun mit schwacher weisser Flamme zu Chlorid, welches durch Erhitzen in die angelegte Vorlage übergetrieben wird, durch wiederholte Rectification über gepulvertes Arsen erhält man es frei von Chlor. Auch durch Destillation von Quecksilberchlorid mit Arsen (6 Thle. und 1 Thl.), sowie eines Gemenges von arseniger Säure mit Kochsalz und Schwefelsäure kann es erhalten werden. Letztere Methode liefert jedoch ein mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser vermengtes Product, durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure lässt es sich vom Wasser befreien, von der Salzsäure ist es nicht zu trennen [2]).

Das Arsenchlorid ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei — 29° C. noch nicht erstarrt, bei 0° C. ein specif. Gewicht von 2,05 hat, und bei 134° C. siedet (Pierre), das specif. Gewicht des Dampfes ist = 6,3 (Dumas); 1 Vol. Chlorarsen enthält daher 0,5 Vol. Arsengas und 1,5 Vol. Chlorgas. Es ist sehr giftig, verdunstet allmälig an der Luft, indem es weisse Dämpfe ausstösst. Mit wenig Alkohol, Aether, mit flüchtigen und auch mit fetten Oelen lässt es sich vermischen, Harze löst es, mit viel Wasser längere Zeit in Berührung oder damit erwärmt, wird es zerlegt in arsenige Säure, welche sich grösstentheils ausscheidet, und als weisses Pulver zu Boden sinkt, und Salzsäure. Durch die gleichzeitig gebildete Salzsäure wird ein Theil des Arseniks in Lösung erhalten. Mit viel wässeriger Salzsäure erhitzt, destillirt das Arsenchlorür mit den Dämpfen derselben über, daher ist Salzsäure mittelst arsenhaltiger Schwefelsäure dargestellt immer arsenhaltig. Unter 100° C. verflüchtigt sich nur sehr wenig Arsenchlorid (Disting). Man hat auf die Flüchtigkeit des Chlorarsens ein Verfahren gründen wollen, Arsen bei gerichtlich chemischen Untersuchungen nachzuweisen (siehe Arsen, Ausmittelung bei Vergiftungen). Phosphor und Schwefel lösen sich in dem Arsenchlorid in der Wärme auf und krystallisiren daraus beim Erkalten unverändert.

Arsenchlorid-Ammoniak: $2\,AsCl_3 + 7\,NH_3$ (H. Rose [3]) oder vielleicht $2\,(AsCl\,NH) + 4\,NH_4Cl + NH_3$ (Pasteur [4]).

Diese Verbindung wird dargestellt durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in Arsenchlorid, welches das Gas reichlich absorbirt (Persoz, H. Rose [5]). Es bildet sich ein weisser starrer Körper, der in Weingeist und Wasser löslich ist und unverändert daraus krystallisirt.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXVIII, p. 319. — [2]) Pharm Centralbl. 1853, S. 64. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LII, S. 62. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 307. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLIV, p. 320; Pogg. Annal. Bd. LII, S. 62.

Digitized by Google

Abweichend von Rose nimmt Pasteur an, dass der Körper als eine Verbindung von Chlorarsenimid ($As H N Cl$) mit Salmiak und Ammoniak anzusehen sei, wie obige Formel es angiebt; beim Erhitzen zersetzt, soll zuerst Ammoniak entweichen, worauf bei weiterem Erhitzen der Rückstand vollständig sich verflüchtigt; im Sublimat lassen sich die Würfel von Chlorammonium erkennen.

Bei Behandlung mit heissem Wasser zersetzt sich das Arsenchlorid-Ammoniak, es entweicht Ammoniak und die Lösung enthält arsenige Säure und Salmiak. Mit kaltem Wasser übergossen, erwärmt sich die Verbindung, es entweicht Ammoniak, und bei freiwilligem Verdunsten der Lösung krystallisiren sechsseitige Tafeln, deren Zusammensetzung $= As_2 Cl N H_5 O_7 = As Cl N H + As O_3 + 4 H O$, also als eine Verbindung von Chlorarsenimid mit arseniger Säure und Wasser angesehen werden kann. Durch Behandlung mit concentrirtem Ammoniak verwandelt sich diese Verbindung in eine harte, aus langen sechsseitigen Tafeln bestehende Masse, welche neutrales arsenigsaures Ammoniumoxyd ($N H_4 O . As O_3$) ist, das sich in Lösung, noch schneller in festem Zustande unter Verlust des meisten Ammoniaks rasch zerlegt (Pasteur). *(J. L.) Schl.*

Arseneisen, Arsenosiderit. Nach den Analysen von Hoffmann, Meyer, Karsten, Scheerer, Weidenbusch und Illing hat es sich herausgestellt, dass zwei Verbindungen dieser Art in der Natur vorkommen, nämlich $Fe_4 As_3$ und $Fe As$.

Das Arseneisen $Fe_4 As_3$ (gleich $Fe_2 As_3$ oder $Fe_2 As + 2 Fe As$) kommt zu Reichenstein in Schlesien vor. Es pflegt durch etwas Arsenkies verunreinigt zu sein, wodurch es einen kleinen Schwefelgehalt erhält, der bei einigen Analysen gegen 2 Proc. betrug.

Das Arseneisen, $Fe As_3$ (gleich $Fe As_2$), findet sich auf dem Säterberg (Modum) in Norwegen und zu Schladmig in Steiermark. Beide chemisch verschiedene Arten des Arseneisens haben ein und dieselbe Krystallform, ein rhombisches Prisma von etwas über 122°. Wenigstens ist dies in Bezug auf das Reichensteiner und Schladmiger Arseneisen ausgemacht; die Krystallform des Modumer Arseneisens liess sich bisher nicht genau bestimmen. Ein eigenthümlicher Umstand findet in Betreff der specifischen Gewichte dieser Mineralien statt. Specif. Gewicht 1) des Reichensteiner Arseneisens = 7,00, Breithaupt; 2) des Modumer Arseneisens = 7,09, Scheerer, 7,22 Breithaupt; 3) des Schladmiger Arseneisens = 8,70, Weidenbusch. Die beiden chemisch gleich zusammengesetzten Verbindungen von Modum und Schladmig haben hiernach sehr verschiedene Dichtigkeit, während die beiden verschieden zusammengesetzten von Reichenstein und Modum fast genau gleiche specifische Gewichte besitzen. Um diese Thatsachen festzustellen, werden jedenfalls erneuerte Untersuchungen erfordert. — In den meisten äusseren Eigenschaften stimmen Arseneisen und Arsenkies fast völlig mit einander überein. *Th. S.*

Arsenerze. Damit wollen wir hier nur solche natürlich vorkommende Arsenverbindungen bezeichnen, aus welchen das Arsen und arsenige Säure im Grossen — und zwar nicht als Nebenproduct — gewonnen werden:

Gediegenes Arsen = As,
Arseneisen, erste Art = 2 FeAs + Fe_2As,
Arseneisen, zweite Art = FeAs,
Arsenkies = FeAs + FeS_2.

Als Nebenproduct, zugleich mit anderen darin vorkommenden nutzbaren Metallen, werden Arsen und Arsenik hüttenmännisch dargestellt aus dem Speisskobalt, Cloanthit, Arsenkobalt, Kobaltglanz, Nickelglanz, Kupfernickel, Arsennickel, arsenikhaltigem Fahlerz und einigen anderen verwandten Erzen. *Th. S.*

Arsenfahlerze oder Lichte Fahlerze werden diejenigen Fahlerze genannt, in welchen hauptsächlich Arsensulfid als Sulfosäure auftritt (s. Fahlerz).

Arsenfluorid, Arsenfluorür: AsF_3. Bei Destillation von gleichen Theilen Flussspath und arseniger Säure mit 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure erhält man diese Verbindung in Gestalt einer farblosen bei 63° C. siedenden Flüssigkeit von 2,73 specif. Gewicht, welche an der Luft sehr stark raucht und dem Fluorsilicium ähnlich riecht. Das Fluorarsen ist sehr flüchtig. Ein Tropfen auf die Haut gebracht, bewirkt gerade wie Flusssäure Entzündung und langwierige Eiterung (Dumas[1]). Glas zersetzt das Fluorarsen, besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit, in Fluorkiesel und arsenige Säure. Mit Wasser mischt sich das Fluorarsen, unter einer Temperaturerhöhung von 3° C., zu einer klaren Flüssigkeit (Unverdorben[2]), die sich aber bald zerlegt in arsenige Säure und eine Arsenfluorwasserstoffsäure, welche mit Basen Salze giebt, die jedoch noch nicht näher untersucht sind. Mit Alkohol, Aether, und schwieriger mit flüchtigen und fetten Oelen, lässt es sich mischen, indem es theilweise zersetzt wird; mit Ammoniak geht es eine Verbindung ein, analog in seinen Eigenschaften dem Arsenchlorid-Ammoniak. (V.) *Schl.*

Arsenglanz nannte Breithaupt ein Mineral von Marienberg im sächsischen Erzgebirge, welches nach Karsten's Analyse nichts als ein durch einige Procent Wismuth verunreinigtes gediegenes Arsen zu sein scheint. *Th. S.*

Arsenglas, gelbes, wird oft unreines Arsensulfid genannt, wie es hauptsächlich durch Zusammenschmelzen von weissem Arsenik mit Schwefel erhalten wird; es ist meistens ein Gemenge von Arsensulfid mit oft viel arseniger Säure, da in der Regel nicht genug Schwefel genommen wird (s. Arsensulfide).

Arsenglas, rothes, wird ein unreines amorphes Arsensulfür (s. d.) genannt, welches immer noch arsenige Säure beigemengt enthält, und welches aus dem bei der Destillation von Arsenikkies mit Schwefelkies erhaltenem unreinen Sulfür dargestellt wird durch Umschmelzen mit Zusatz von Arsen oder Schwefel, je nachdem die Farbe dunkler oder heller gewünscht wird (Hausmann[3]). Es wurde früher als rothe Malerfarbe angewandt. Ein Gemisch aus 24 Thln. Salpeter

---

[1]) Annal. de chem. et de phys. [2.] T. XXXI, p. 434. — [2]) Pogg. Annal. Bd. VII, S. 316. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 196.

Digitized by Google

und 2 Thln. rothem Arsenikglas bildet das sogenannte indianische Weissfeuer, welches mit blendend weisser Flamme verbrennt. *Fe.*

Arsenide, Arsenlegirungen, Arsenmetalle, nennt man die Verbindungen von Arsen mit Metallen, wovon einige in der Natur ziemlich rein und krystallisirt vorkommen. Sie bilden sich zum Theil direct durch Zusammenschmelzen der Metalle mit reinem Arsen, einige unter Feuererscheinung, so wie beim Erhitzen von arseniger Säure mit Kohle und Metall, und bei Einwirkung von Arsenwasserstoff auf die Lösung der schweren Metallsalze.

Die Verbindungen der schweren Metalle mit Arsen sind spröde und leichter schmelzbar als die reinen Metalle; erhitzt man ein Stückchen Arsen oder eine Arsenverbindung unter Umständen, wobei sich Arsen reduciren kann, auf einem Platinblech, so entsteht sogleich ein Loch, indem die entstandene Verbindung schmilzt.

Beim Glühen in verschlossenen Gefässen werden die meisten Arsenide zerlegt, indem sich der grösste Theil des Arsens verflüchtigt; beim Glühen an der Luft ist diese Zersetzung noch vollständiger, das Arsen geht als arsenige Säure hinweg, während das Metall entweder rein, wie bei den edeln Metallen, oder als Oxyd, oder als basisch arsensaures Salz zurückbleibt. Durch Glühen von arsenig- oder arsensauren Salzen mit Kohle lassen sich keine dem Arsengehalt entsprechende Verbindungen hervorbringen; gewöhnlich wird hierbei alles Arsen verflüchtigt, und es bleibt Oxyd, oder Metall, oder arsenhaltiges Metall. Manche Arsenmetalle, wie die des Kaliums, des Natriums, Aluminiums, Berylliums u. a. zerlegen das Wasser unter Bildung von Metalloxyd und Entwickelung von Arsenwasserstoffgas; zugleich bildet sich meistens etwas fester Arsenwasserstoff, der als schwarzes Pulver zurückbleibt. Die Arsenide werden durch Schmelzen mit Salpeter in basisch-arsensaure Salze verwandelt; geschieht das Glühen bei Zusatz von reinen oder kohlensauren Alkalien, so bleiben bei den schweren Metallen nach dem Uebergiessen mit Wasser ihre Oxyde arsenfrei zurück. Die Arsenide der schweren Metalle werden durch Säuren, ausser Salpetersäure oder Königswasser, entweder gar nicht oder nur schwierig angegriffen. Durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien oder mit schwarzem Fluss erleiden die Arsenide keine Veränderung; wird dieser Mischung aber Schwefel zugesetzt, so entsteht ein im Wasser lösliches alkalisches Arsensulfosalz, während das Metall frei von Arsen als Schwefelmetall zurück bleibt.

Dadurch, dass Arsen mit vielen Metallen wirkliche Verbindungen von constanter Zusammensetzung bildet und nicht gewöhnliche Legirungen, schliesst es sich enge an die sogenannten Metalloide, die nicht metallischen Körper, an, und die einzelnen Verbindungen werden daher, soweit sie nicht natürlich vorkommen, bei den betreffenden Metallen angeführt werden. *(J. L.) Schl.*

Arsenige Säure s. Arsensäuren S. 289.

Arsenik s. Arsen und arsenige Säure.

Arsenik, rother s. Arsenglas, rothes.

Arsenik, weisses Arsenikmehl s. Arsenige Säure unter Arsensäuren.

Digitized by Google

Arsenikalkies s. **Arsenkies** S. 247.

Arsenikbutter, syn. **Arsenchlorid.**

Arsenikeisensinter, Arseneisensinter s. **Eisenpecherz.**

Arsenikleber, fixe, veraltetes Syn. für arsenigsaures Kali.

Arsenikleber, flüchtige, Arseniksalmiak, veraltetes Syn. für arsenigsaures Ammoniumoxyd.

Arsenikleuchtstein. Durch Glühen von arsenigsaurem Baryt mit Tragantschleim soll, nach Osann, ein graugelber Leuchtstein erhalten werden.

Arsenikmehl, s. **arsenige Säure** S. 289.

Arseniköl, ätzendes, syn. **Arsenchlorid.**

Arsenikrubin s. **Arsenglas, rothes.**

Arseniksinter, Arsensinter, nennt Hermann ein in den Gruben von Nertschinsk am Ural theils als Ueberzug auf Arsenik, Bleiglanz u. s. w., theils in stalaktischen Massen oder dünnen Blättchen vorkommendes wasserhaltendes neutrales arsensaures Eisenoxyd, $Fe_2O_3 . AsO_5 + 4HO$, wahrscheinlich Zersetzungsproduct verschiedener Mineralien. *Fe.*

Arseniosiderit. Dieses bisher nur an einer Localität (zu Romanèche bei Mâcon) gefundene Mineral ist ein wasserhaltiges Doppelsalz von arsensaurem Eisenoxyd und arsensaurem Kalk. Es wurde von Dufrénoy und von Rammelsberg analysirt, jedoch mit so abweichenden Resultaten, dass seine wahre Zusammensetzung hierdurch noch nicht mit Sicherheit ermittelt erscheint. Bildet kugelige Aggregate von faseriger Textur und bräunlich gelber Farbe. *Th. S.*

Arsenit syn. mit **Arsenblüthe.**

Arsenjodid, Arsenjodür: AsI_3. Arsen und Jod verbinden sich bei gelindem Erhitzen unter sehr bedeutender Wärmeentwickelung. Destillirt man ein Gemenge von 3 Thln. Jod mit 1 Thl. Arsen aus einer Retorte, deren Bauch im Sande liegt, so dass das Sublimat sich in dem Halse der Retorte ablagern muss, so erhält man Arsenjodid in Gestalt einer orangerothen, goldglänzenden krystallinischen Masse. Es ist in Wasser löslich und scheidet sich beim Verdampfen wieder ab, jedoch entweicht während des Abdampfens immer etwas Jod und das Präparat wird mit arseniger Säure verunreinigt (Bette). Das Jodid enthält ebenfalls arsenige Säure beigemengt, wenn bei der oben angegebenen Darstellungsmethode das Jod feucht war oder Luft zutreten konnte; es zerfällt dann ein Theil des Jodids in freies Jod und Arsen, und letzteres verwandelt sich in arsenige Säure; bei raschem Erhitzen bis zu 138° C. ist, nach Thomson, die Zersetzung vollständiger. Aus Alkohol lässt sich das Jodarsen leicht umkrystallisiren. Kocht man die durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. Jod und 1 Thl. Arsen erhaltene Masse

Digitized by Google

mit Weingeist, so löst dieser das Arsenjodid und beim Erkalten scheidet sich dasselbe in schön ziegelrothen glänzenden Blättchen ab.

Das Arsenjodid ist als Arzneimittel beim Krebs angewandt worden, und es hat deshalb Wackenroder zu einem *Liquor Superjodureti Arsenici* von constanter Zusammensetzung folgende Vorschrift gegeben. 1 Thl. fein geriebenes Arsen und 6 Thle. trockenes Jod werden in einer Digerirflasche mit ungefähr 100 Thln. Wasser übergossen und damit bei gelinder Wärme digerirt, die entstandene Auflösung wird bei der gelindesten Wärme, zuletzt am besten ohne alle Erwärmung, verdampft und die rückständige Masse in 2880 Thln. Wasser aufgelöst. Eine Drachme dieser Auflösung enthält $^1/_8$ Gran Arsenjodid oder $^1/_{48}$ Gran Arsen und $^5/_{48}$, also ungefähr $^1/_{10}$ Gran Jod. *(J. L.) Schl.*

Arsenkies, Arsenikkies, Misspickel. Ein sehr verbreitetes und an mehreren Orten in grosser Menge vorkommendes Arsenerz. Von der Zusammensetzung $Fe_2 S_2 As = Fe As + Fe S_2$. Bei Abschluss der Luft erhitzt, entweicht daraus metallisches Arsen, unter Zurücklassung von 2 Fe S. An der Luft geröstet, werden arsenige Säure und schweflige Säure verflüchtigt. Bei vollkommenster Röstung bleibt ein etwas arsen- und schwefelhaltiges Eisenoxyd zurück. Durch Salpetersäure wie durch Königswasser leicht und vollkommen zersetzbar. — Bildet rhombische Krystalle von 111° 12′ oder nach einem solchen Prisma spaltbare derbe Massen. Hat eine mehr oder weniger reine silberweise Farbe, metallischen Glanz, eine Härte fast wie Orthoklas und ein specif. Gewicht = 6,0 — 6,2. —

Ein Arsenkies, in welchem ein Theil des Eisens durch Kobalt ersetzt ist, findet sich besonders auf den Modumer und Snarumer Kobaltgruben in Norwegen (s. Kobaltarsenkies). — Akontit hat Breithaupt einen Arsenkies genannt, der in seinen Winkeln von dem gewöhnlichen Arsenkies etwas abweichen soll. *Th. S.*

Arsenkobalt nennt G. Rose (zum Unterschiede vom Speisskobalt = (Co, Ni, Fe) As und Cloanthit = (Ni, Co, Fe) As die zu Schneeberg vorkommende Verbindung (Co, Fe) As, welche eine ganz ähnliche rhombische Krystallform zu besitzen scheint wie das Arseneisen, Fe As, und das Arsennickel, Ni As. Somit muss man annehmen, da Speisskobalt und Cloanthit tesseral krystallisiren, dass die Verbindung R As, (worin R = Co, Ni, Fe), dimorph sei, und zwar auf analoge Weise dimorph wie $Fe S_2$ im Schwefelkies und Speerkies. *Th. S.*

Arsenkobaltkies. Bekannter unter dem Namen Tesseralkies (s. d.).

Arsenkupfer, von der Zusammensetzung $Cu_6 As$, ist ein zu Coquimbo und Copiapo in Chile vorkommendes Mineral von zinnweisser bis silberweisser Farbe und metallischem Glanze. In traubigen, nierenförmigen und derben Massen. Von Salzsäure nicht angreifbar. *Th. S.*

Arsenleber s. Arsenikleber.

Arsenlegirungen s. Arsenide.

Arsenleuchtstein s. Arsenikleuchtstein.

Arsenmangan, von der Zusammensetzung $Mn_2 As$, ward v[...]

Digitized by Google

Kane auf einem Stücke Bleiglanz aufsitzend gefunden, welches angeblich aus Sachsen stammen sollte. Graulich weiss, metallglänzend, leicht schwarz anlaufend. In harten und spröden derben Massen von körniger und schaliger Zusammensetzung. Dieses problematische Mineral ist bisher nicht wieder angetroffen worden. *Th. S.*

Arsenmehl s. **Arsenikmehl.**

Arsenmetalle s. **Arsenide.**

Arsennickel, Weissnickelkies. Rein = NiAs, findet sich besonders zu Schneeberg und Riechelsdorf in Begleitung von Kobalt- und anderen Nickelerzen. Bildet rhomische Prismen von 123° bis 124°, ganz ähnlich den Krystallen des Arseneisens, FeAs. Hat zinnweisse Farbe, Metallglanz, etwas geringere Härte als Orthoklas und ein specif. Gewicht = 7,09 bis 7,19. *Th. S.*

Arsenöl s. **Arseniköl.**

Arsenomelan nennt Sartorius ein rhombisch krystallisirendes graues Schwefelmetall, nach ihm ein Bleisulfarsenit = $PbS . AsS_3$ (s. Dufrenoysit).

Arsenosiderit. Unpassende, weil leicht mit Arseniosiderit (s. d.) zu verwechselnde Benennung für das Arseneisen (s. d.).

Arsenphosphor. Wenn man ein Gemenge aus gleichen Theilen Arsen und Phosphor in einem Kolben bis zum dunkeln Rothglühen erhitzt, so erhält man, nach Landgrebe, ein braunschwarzes Sublimat von muscheligem Bruch. Es ist metallglänzend, beim Erhitzen an der Luft verbrennt zuerst der Phosphor, dann bildet sich arsenige Säure.

Nach Pelletier soll man auch eine Verbindung beider Elemente als schwarzes Pulver erhalten, wenn man sie unter Wasser, oder wenn man arsenige Säure mit Phosphor unter Wasser erhitzt. *V.*

Arsenphyllit. Nach Breithaupt findet sich die arsenige Säure in der Natur nicht stets von tesseraler Form, als Arsenblüthe, sondern mitunter auch von rhombischer Form, isomorph mit dem Weissspiessglanzerz. In dieser Gestalt nennt er sie Arsenphyllit. Arsenige Säure und Antimonoxyd sind also isodimorph. *Th. S.*

Arsenradicale, organische; Verbindungen des Arsens mit den Alkoholradicalen. Das Arsen bildet, ähnlich wie das Antimon (siehe Seite 284), mit den Alkoholradicalen gepaarte organische Radicale, welche ganz die Rolle einfacher Körper spielen. Auch sie enthalten, wie die entsprechenden Antimonverbindungen, 2, 3 oder 4 Aequivalente Alkoholradical auf 1 Aeq. Arsen; doch kennt man von den Verbindungen mit 4 Aeq. Alkoholradical die Radicale noch nicht im freien Zustande.

Eine Verbindung des Arsens mit Methyl, das sogenannte Kakodyl, war schon länger, durch Bunsen genau, untersucht worden, doch war man wegen seiner rationellen Zusammensetzung noch uneinig. Diese wurde erst von Kolbe richtig erkannt und durch die später entdeckte Bildungsweise aus Arsennatrium und Jodmethyl bestätigt.

Man kennt bis jetzt Verbindungen folgender, zum Theil noch nicht isolirter Radicale:

Digitized by Google

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}As}_{\text{Arsenbiäthyl oder Aethylkakodyl}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}As}_{\text{Arsentriäthyl}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}As}_{\text{Arsenteträthyl}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}As}_{\text{Arsenbimethyl oder Kakodyl}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}As}_{\text{Arsentetramethyl}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}As}_{\text{Arsenbimethyläthylium}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}As}_{\text{Arsenbimethylamylium}}$$

Verbindungen des Arsens mit Aethyl [1]).

Arsenbiäthyl Arsendiäthyl, Aethylkakodyl. Arsenhaltiges organisches Radical, (1854) von Landolt entdeckt.

Formel: $C_8H_{10}As = (C_4H_5)_2As$ oder $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2As\\(C_4H_5)_2As\end{matrix}\right\}$.

Das Arsenbiäthyl bildet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium oder Arsenkalium (Landolt, Cahours und Riche), sowie durch Zersetzung des Arsenbiäthyljodürs mit Zinkamalgam (Cahours und Riche).

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium [2]) bilden sich verschiedene Verbindungen des Arsens mit Aethyl. Zur Gewinnung des Arsenbiäthyls verfährt man, nach Landolt, auf folgende Art. Eine Anzahl kleiner, etwa 3 Unzen fassender Kolben mit kurzem Hals

---

[1]) Literatur. Arsenäthyle: Cahours u. Riche, Compt. rend. T. XXXII, p. 1001, T. XXXIX, p. 541; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 316, Bd. XCII, S. 361; Pharm. Centralbl. f. 1853 S. 485, u. 1854, S. 808. — H. Landolt, Untersuchungen über die Arsenäthyle, Inaugural-Dissertation, Breslau 1853; auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 301, Bd. XCII, S. 365; Pharm. Centralbl. 1853 S. 913 u. 929, 1855 S. 65; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 283.

Butylkakodyl: Gibbs Sill. Amer. Journ. [2.] Bd. XV, S. 118; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 222.

Arsenmethyle: Cadet Mém. de Math. et Phys. présent. des Savants étrang. Vol. III, p. 633, auch Crell's neuestes chem. Archiv Bd. I, S. 212. — Thénard, Annal. de Chim. T. LII, p. 54; Annal. von Gehlen Bd. IV, S. 292. — Bunsen, Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XL, S. 219, Bd. XLII, S. 145; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIV, S. 275; Bd. XXXI, S. 171; Bd. XXXVII, S. 1; Bd. XLII, S. 14; Bd. XLVI, S. 1. — Dumas, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, 148; Annal. de chim. et phys. [3.] T. VIII, p. 362. — Cahours u. Riche, siehe unter Arsenäthyle.

Propylkakodyl: Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 127, auch Pharm. Centralbl. 1849, S. 156.

[2]) Arsennatrium erhält man, nach Landolt, auf folgende Weise: Man bringt gepulvertes, vollkommen reines Arsen in einen Porcellantiegel, welchen man mit einem Deckel verschliesst und in einem hessischen, ebenfalls gut verschlossenen Tiegel schwach erhitzt. Entwicklen sich Arsendämpfe, so nimmt man die Kohlen weg und wirft erbsengrosse Natriumstücke auf das Arsen, welches sich sogleich unter Feuererscheinung damit verbindet. Nach beendigter Einwirkung bringt man wieder Natrium hinzu, rührt mit einem Eisenstabe um, und wiederholt dies so oft, bis die Masse flüssig zu werden beginnt, wozu man auf 1 Thl. Arsen etwa 1 Thl. Natrium braucht. Den langsam erkalteten Tiegel zerschlägt man und erhält so die Legirung, welche silberglänzende, weisse, krystallinische Bruchflächen zeigt, die aber an der

Digitized by Google

füllt man etwas über $^2/_3$ mit Arsennatrium, welches man mit 4 bis 5 Theilen feinem Quarzsand fein gepulvert hat, und verkorkt dieselben darauf. Alsdann befeuchtet man den ersten Kolben mit Jodäthyl und setzt eine Gasleitungsröhre auf. Die Masse erwärmt sich bald und ein Theil des Jodäthyls verflüchtigt sich, welches man in einer mit Kohlensäure gefüllten Vorlage auffängt, die in einem grösseren Glascylinder befindlich ist, in welchen man fortwährend Kohlensäure einleitet. Hat die Einwirkung aufgehört, so bringt man wieder Jodäthyl auf das Arsennatrium, und wiederholt dies, so lange noch Einwirkung stattfindet. Dann treibt man das überschüssige Jodäthyl durch schwaches Erwärmen in die Vorlage und leitet, wenn die Arsenäthyle zu destilliren anfangen, das Gasleitungsrohr in eine zweite, schon vorher im Glascylinder befindliche Vorlage. Man erkennt diesen Punkt daran, dass die Gasleitungsröhre nicht länger heiss ist und die Tropfen sich schon am Anfang derselben bilden. Man erhitzt bis zum Glühen und wenn nichts mehr übergeht, so beginnt man dieselben Operationen mit einem zweiten Kolben u. s. w. 12 bis 15 auf diese Weise verarbeitete Kolben, die 1 Pfund Jodäthyl bedürfen, von welchem man die Hälfte wiedergewinnt, geben 2 Unzen rohes Product, welches ein Gemenge von Arsenbiäthyl und Arsentriäthyl ist.

Um daraus das Arsenbiäthyl rein zu erhalten, kann man auf zwei verschiedene Arten verfahren. Man erhitzt entweder das Gemenge mit eingesenktem Thermometer, indem man fortwährend einen raschen Strom Kohlensäure durchgehen lässt, bis der Siedepunkt auf etwa 200° C. gestiegen ist, wo sich das flüchtigere Arsentriäthyl und nur wenig Arsenbiäthyl verflüchtigt hat, während das letztere grösstentheils und ziemlich rein, nur mit etwas Arsen gemengt, zurückgeblieben ist. Man erhält auf diese Weise jedoch immer nur eine verhältnissmässig geringe Menge Arsenbiäthyl. Besser verfährt man so, dass man das, auf dieselbe Art wie nach der ersten Methode mit überschüssigem Jodäthyl behandelte Arsennatrium nach beendigter Einwirkung mit Aether auszieht, indem man den Inhalt der Kolben möglichst schnell in eine mit Aether und Kohlensäure gefüllte Flasche bringt, verschliesst und stark umschüttelt. Hat sich die Lösung klar abgeschieden, so giesst man sie schnell in ein anderes vorher mit Kohlensäure gefülltes, gut verschliessbares Gefäss, wobei sich ein schwefelgelbes Pulver ausscheidet, dessen Menge um so grösser ist, je länger die Lösung mit der Luft in Berührung war. Dieses gelbe Pulver schmilzt bei etwa 70° C. zu einem rothen, harzigen, in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper. Man behandelt nun den Rückstand in der Flasche wiederholt mit Aether, so lange sich die Lösung an der Luft trübt, und destillirt von den vereinigten Lösungen, unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol, den Aether im Wasserbade ab. Es bleibt eine stark rauchende, äusserst unangenehm riechende Flüssigkeit zurück, welche ein Gemenge von Arsenbiäthyl, Arsentriäthyl und Jodäthyl, nebst wahrscheinlich mehreren anderen noch nicht rein erhaltenen Arsenäthylverbindungen ist. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich nun

Luft sich bald oxydiren und grau werden. Es ist spröde und leicht pulverisirbar. Oft erhält man es amorph und lebergrau, aber in seinen sonstigen Eigenschaften gleich dem vorigen. An feuchter Luft, lebhafter beim Zusammenbringen mit Wasser entwickelt es Arsenwasserstoff. In Stücke zerschlagen und in mit Quarzsand vollgefüllte gutschliessende Flaschen gebracht, lässt es sich lange unverändert aufbewahren.

Digitized by Google

das Arsenbiäthyl aus, während Arsentriäthyl, verbunden mit Jodäthyl, als Jodarsenäthylium gelöst bleibt. Das auf diese Weise gefällte Arsenbiäthyl ist nicht ganz rein; vermischt man die weingeistige Lösung nur mit so viel Wasser, dass eine starke Trübung entsteht, lässt absetzen und fällt die von dem ausgeschiedenen ölartigen Körper (dessen Analyse 27,30 Proc. Kohlenstoff und 6,08 Proc. Wasserstoff ergab) abgegossene Lösung mit einer grösseren Menge Wasser, so erhält man das Arsenbiäthyl rein. Es ist hierbei nothwendig, luftfreies Wasser zur Fällung anzuwenden, sowie überhaupt die Luft vollständig abzuhalten, da sich sonst ein rothes Pulver mit niederschlägt, von welchem das Arsenbiäthyl schwer zu reinigen ist.

Zieht man den mit Aether behandelten Kolbeninhalt mit absolutem Alkohol aus, so löst dieser eine neue Menge arsenhaltiger Stoffe, welche beim Verdunsten theils in fester, theils in öliger Form zurückbleiben, aus welchen es aber nicht gelang, reine Verbindungen zu gewinnen, und die bei der trockenen Destillation, bei welcher die Luft ungehinderten Zutritt hatte, unter anderen Producten auch Arsentriäthyloxyd bildeten.

Das auf diese Weise gewonnene, über Chlorcalcium getrocknete reine Arsenbiäthyl ist eine schwach gelblich-gefärbte stark lichtbrechende, bei 185⁰ bis 190⁰ C. siedende Flüssigkeit (nach Cahours und Riche siedet das durch Zersetzung von Arsenbiäthyljodür mit Zinkamalgam erhaltene Arsenbiäthyl bei 200⁰ C.) von unangenehmem durchdringendem Knoblauchgeruch, welche in Wasser untersinkt, in Aether und Alkohol leicht löslich ist und aus der letzteren Lösung durch Wasser vollständig gefällt wird. An der Luft nimmt das Radical Sauerstoff auf und verbrennt gewöhnlich mit fahler Flamme, unter Entwickelung von Dämpfen von arseniger Säure. Bringt man einen Tropfen destillirtes Arsenbiäthyl auf Papier oder Holz, so entzündet es sich sogleich, das aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällte entzündet sich unter denselben Umständen erst bei 180⁰ C. Lässt man Luft oder Sauerstoff langsam zu Arsenbiäthyl treten, so bildet sich wahrscheinlich erst Arsenbiäthyloxyd, welches aber durch weitere Aufnahme von Sauerstoff in Arsenbiäthylsäure übergeht. Aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd scheidet eine weingeistige Arsenbiäthyllösung sogleich metallisches Silber ab; ebenso reducirt sie Quecksilberoxyd zu Metall (Unterschied von Arsentriäthyl). Es vereinigt sich direct und unter starker Wärmeentwickelung mit den Halogenen, ferner mit Schwefel. Verdünnte Schwefelsäure verändert es nicht, concentrirte entwickelt erst beim Erwärmen schweflige Säure. Von concentrirter Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung oxydirt, auch verdünnte Säure oxydirt es, und es entsteht in letzterem Falle als secundäres Product ein rother Körper, welcher sich auch bei der unvollkommenen Verbrennung des Arsenbiäthyls bildet und wodurch dies von anderen Arsenäthylen verschieden ist.

Dieser rothe Körper, welcher sich aus einer alkoholischen Lösung des Arsenbiäthyls beim Stehen an der Luft bildet, entspricht dem Erytrarsin von Bunsen (s. unter Arsenmethyle, S. 274). Er ist im Anfang hellroth, färbt sich bald dunkler und ist, getrocknet, ein braunes Pulver, welches an der Luft nach längerer Zeit weiss wird. In Wasser, Alkohol und Aether ist er unlöslich. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt er mit fahler Flamme, ohne einen Rückstand zu hinter-

Digitized by Google

lassen; im Röhrchen giebt er, mit Hinterlassung von Arsen, unangenehm riechende, entzündliche Dämpfe.

Verbindungen des Arsenbiäthyls.

a. Mit 1 Aeq. des Metalloïdes.

Diese Verbindungen sind noch nicht genauer untersucht; sie sind tropfbarflüssig, von äusserst widerlichem, stark zu Thränen reizendem und lange haftendem Geruch, der bei längerer Einwirkung Niesen, anhaltenden Schnupfen und Kopfschmerz bewirkt und stärker ist als der Geruch der übrigen Arsenäthylverbindungen.

Genauer kennt man nur das

Arsenbiäthyljodür, Aethylkakodyljodür, $C_8H_{10}As \cdot I = (C_4H_5)_2 AsI$, ein gelbes, leicht in Aether und Alkohol, nicht in Wasser lösliches Oel, welches man durch Sättigen einer ätherischen Arsenbiäthyllösung mit ätherischer Jodlösung (bis diese nicht mehr entfärbt wird) und Verdunsten bei abgehaltener Luft erhält. Cahours und Riche erhielten dasselbe Jodür bei der Destillation von Arsenteträthyljodür-Arsenjodür neben Arsentriäthyljodür, vielleicht nach folgender Gleichung:

$$2[(C_4H_5)_4 AsI \cdot AsI_3] = (C_4H_5)_2 AsI + 2(C_4H_5)_3 AsI_2 + AsI_3;$$

ersteres erhält man durch Aufsammeln des bei der Rectification zwischen 228° bis 232° C. übergehenden Theils für sich. Das Arsenbiäthyljodür raucht nicht an der Luft und verbrennt ziemlich schwer unter Entwickelung von Joddämpfen. Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es unter Abscheidung von Jod. Mit einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt die alkoholische Lösung von Arsenbiäthyljodür sogleich einen Niederschlag von Jodsilber; eine wässerig-weingeistige Sublimatlösung wird dagegen nicht gefällt. Bei der Destillation mit Zinkamalgam giebt es Arsenbiäthyl.

Arsenbiäthyloxyd. Man kennt es nicht in freiem Zustande, jedoch erhielten Cahours und Riche durch Zersetzung der alkoholischen Lösung des Arsenbiäthyljodürs mit salpetersaurem und schwefelsaurem Silberoxyd das salpetersaure Arsenbiäthyloxyd, $(C_4H_5)_2 AsO \cdot NO_5 \cdot HO$, und das schwefelsaure Arsenbiäthyloxyd, $(C_4H_5)_2 AsO \cdot SO_3 \cdot HO$, in hübschen Krystallen.

b. Mit 3 Aeq. des Metalloïds.

Arsenbiäthylchlorid kennt man noch nicht in freiem Zustande, sondern nur in Verbindungen.

Arsenbiäthylchlorid - Quecksilberoxyd, Dreifach-Chlorarsenbiäthyl - Quecksilberoxyd: $4 HgO \cdot (C_4H_5)_2 AsCl_3$.

Durch Zusatz einer verdünnten alkoholischen Sublimatlösung zu einer alkoholischen Arsenbiäthyllösung, bis der anfangs auftretende unerträgliche Geruch wieder verschwunden ist (wobei ein weisser Niederschlag entsteht), Erhitzen auf dem Wasserbade und Erkalten der klar gewordenen Flüssigkeit erhält man die Verbindung als ein weisses, krystallinisches Pulver. Es ist vollkommen geruchlos, sehr schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser und auch in Alkohol sehr schwer löslich. Von verdünnter Salpetersäure wird die Verbindung nicht verändert, von concentrirter zerstört. Beim Erhitzen bilden sich Quecksilbersublimat und flüchtige arsenhaltige Körper. Die Analyse des Körpers stimmt nicht sehr genau mit der obigen, von Landolt angenommenen Formel überein.

Digitized by Google

Neben dieser Verbindung bilden sich bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid noch zwei andere, nicht genauer untersuchte Körper in geringer Menge. Der eine scheidet sich aus der warmen Lösung in schweren öligen Tropfen ab, welche zu einer harten, amorphen, spröden, grünlich grauen Masse erstarren; der zweite bleibt in farblosen Nadeln zurück, wenn man die vom ausgeschiedenen Arsenbiäthylchlorid-Quecksilberoxyd abfiltrirte Lösung bis nahe zur Trockne verdunstet.

Arsenbiäthylsäure, Aethylkakodylsäure, $C_8H_{10}AsO_3 . HO = (C_4H_5)_2 As O_3 . HO$. Diese Säure kann man entweder durch langsame Oxydation des Arsenbiäthyls an der Luft oder durch Quecksilberoxyd erhalten. Im ersteren Falle lässt man die alkoholische Lösung des Arsenbiäthyls an der Luft stehen, wobei nach und nach der Geruch desselben verschwindet, worauf man durch Abdampfen der Lösung im Wasserbade blättrige Krystalle der Säure erhält, die man durch schnelles Abpressen zwischen Fliesspapier von der kleinen Menge einer öligen Substanz befreit. Schüttelt man die alkoholische Arsenbiäthyllösung mit Sauerstoffgas, so geht die Oxydation noch schneller vor sich. Bringt man zu Arsenbiäthyl, welches sich unter Wasser befindet, fein zerriebenes Quecksilberoxyd, so wird dieses unter Wärmeentwickelung zu metallischem Quecksilber reducirt und ein anderer Theil vereinigt sich mit der gebildeten Säure zu in Wasser löslichem arsenbiäthylsauren Quecksilberoxyd. Aus diesem erhält man die Arsenbiäthylsäure durch Zusatz von Arsenbiäthyl, so lange noch nach längerem Stehen Quecksilber ausgeschieden wird, und Verdunsten des mit Alkohol behandelten eingedampften Rückstandes. Die Säure enthält, auf diese Weise dargestellt, gewöhnlich noch eine geringe Menge Quecksilber, da selbst durch einen Ueberschuss von Arsenbiäthyl das Quecksilbersalz nicht vollständig zersetzt zu werden scheint. Stellt man sich jedoch durch Zusatz von Barytwasser zu der Lösung des Quecksilbersalzes erst das Barytsalz dar, entfernt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, und fällt nun im Filtrat den Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure, so erhält man beim Verdunsten reine Arsenbiäthylsäure.

Lässt man Arsenbiäthyl mehrere Wochen lang in einem unvollkommen schliessenden Gefässe stehen, so erhält man die Säure am schönsten in wasserhellen glänzenden Blättchen krystallisirt. Dieselben schmecken anfangs schwach sauer, hintennach bitter, reagiren sauer, sind geruchlos, sehr zerfliesslich, sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich. Die zerflossenen Krystalle verlieren das Wasser beim Trocknen nur langsam. Die Lösung treibt aus kohlensauren Alkalien sogleich die Kohlensäure aus. Beim Erhitzen auf etwa 190° C. schmilzt die Arsenbiäthylsäure zu einer öligen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt; bei stärkerem Erhitzen wird sie zersetzt, indem sich arsenige Säure und übelriechende arsenhaltige Producte bilden. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt sie mit fahler Flamme.

Die Säure ist sehr beständig; weder concentrirte Salpetersäure noch Königswasser verändern sie, auch nicht schweflige Säure oder schwefelsaures Eisenoxydul; dagegen wird sie von phosphoriger Säure beim Erwärmen zersetzt, wobei sich eine ölartige durchdringend riechende Flüssigkeit, wahrscheinlich Arsenbiäthyloxyd, abscheidet.

Digitized by Google

Arsenbiäthylsaure Salze. **Arsenbiäthylsaurer Baryt**, $2 BaO . HO . 3 [(C_4 H_5)_2 AsO_3] + 4$ aq. (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet). Durchsichtige krystallinische, zerfliessliche Masse, sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol löslich, welche man durch Zusatz von Barytwasser zu der Lösung der Säure, Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, Filtriren und Eindampfen erhält. Bei 120° C. verliert das Salz das Krystallwasser noch nicht vollständig, beim stärkeren Erhitzen wird es zersetzt, wobei arsenigsaurer Baryt hinterbleibt. Landolt vermuthet, dass sich beim Sättigen der Säure mit Baryt das neutrale Salz, $BaO . (C_4 H_5)_2 AsO_3$, bilde, welchem dann durch die Kohlensäure $^1/_3$ des Baryts entzogen werde, wodurch es in das andere Salz übergehe.

Arsenbiäthylsaures Bleioxyd. Weisser Niederschlag, welchen Arsenbiäthylsäure in einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd erzeugt.

Arsenbiäthylsaures Eisenoxyd. Brauner pulverförmiger in Salzsäure sehr schwer löslicher Niederschlag, welcher sich auf Zusatz der Lösung der Arsenbiäthylsäure zu Eisenchloridlösung nach einiger Zeit ausscheidet.

Arsenbiäthylsaures Kupferoxyd. Blassgrünlicher Niederschlag.

Arsenbiäthylsaures Quecksilberoxyd. Krystallinische sehr leicht zerfliessliche Salzmasse.

Arsenbiäthylsaures Quecksilberoxydul. Weisser, in verdünnter Salpetersäure unlöslicher Niederschlag, welchen Arsenbiäthylsäure in der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hervorbringt.

Arsenbiäthylsaures Silberoxyd. Salpetersaures Silberoxyd bringt in einer Lösung von Arsenbiäthylsäure einen intensiv gelb gefärbten, flockigen, in einer geringen Menge Ammoniak löslichen Niederschlag hervor, an welchem, nach Landolt, die Arsenbiäthylsäure leicht erkannt werden kann. Bringt man frisch gefälltes Silberoxyd zu einer Lösung der Säure, so erhält man ebenfalls einen gelben unlöslichen Körper. Nach einiger Zeit, namentlich beim Erwärmen, färben sich diese Körper dunkel, und stellen getrocknet ein schwarzes amorphes Pulver dar, dessen Analyse zwischen 28,6 und 56,7 Proc. Silber ergab, und welches von verdünnter Salpetersäure nicht verändert, von concentrirter unter Zersetzung gelöst wird. Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz unter Entwickelung übelriechender, an der Luft sich zuweilen von selbst entzündender Dämpfe, wobei Arsensilber hinterbleibt.

Arsentriäthyl, $C_{12} H_{15} As = (C_4 H_5)_3 As$. Das bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium durch Destillation erhaltene Product besteht, wie bei dem Arsenbiäthyl angegeben (siehe S. 250) hauptsächlich aus Arsentriäthyl, nebst einer geringeren Menge Arsenbiäthyl. Unterwirft man dasselbe einer fractionirten Destillation und sammelt das zwischen 140° bis 170° oder 180° C. Uebergehende für sich auf, so erhält man das Arsentriäthyl rein. Auch bei der Destillation von Arsentriäthyljodür mit Zinkamalgam erhielten Cahours und Riche das Arsentriäthyl gemengt mit Arsentriäthyljodür als eine bei 140° C. siedende Flüssigkeit von unerträglichem Geruch nach Arsenwasserstoff. Dasselbe ist eine farblose, das Licht sehr stark brechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,151 specif. Gewicht bei

Digitized by Google

16,7° C., von unangenehmem, dem Arsenwasserstoff ähnlichem Geruch, welche nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist. Das specif. Gewicht des Dampfes wurde zu 5,278 gefunden, bei einer Verdichtung auf 4 Vol. berechnet es sich zu 5,627.

An der Luft raucht das reine Arsentriäthyl anfangs, entzündet sich jedoch gewöhnlich erst bei schwachem Erwärmen, wobei alsdann arsenige Säure, Kohlensäure und Wasser gebildet werden. Selbst beim Aufbewahren unter Wasser in einem gut verschlossenen Gefäss nimmt das Radical Sauerstoff auf und verwandelt sich theilweise in Oxyd, worauf es an der Luft nicht mehr raucht. Reines Arsentriäthyl bedeckt sich, in einem loseverschlossenen Gefässe mehrere Wochen lang aufbewahrt, mit einer Rinde schöner tafelförmiger geruchloser Krystalle, in welche sich, wenn man die Krystalle von Zeit zu Zeit herunterstösst, allmälig beinahe die ganze Flüssigkeit verwandelt. In Aether und Alkohol sind sie löslich, unlöslich in Wasser, wodurch sie in ein farbloses Oel verwandelt werden, welches sich auch an feuchter Luft sowie bei gelindem Erwärmen bildet. Die Krystalle reagiren sauer und geben in weingeistiger Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben flockigen, beim Trocknen zu einem braunen Pulver zusammenschwindenden, 60,8 Proc. Silber enthaltenden Niederschlag. Zwei Elementaranalysen gaben keine übereinstimmenden Resultate.

Von concentrirter Salpetersäure wird das Arsentriäthyl unter Feuerentwickelung und Explosion zersetzt; Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht löst es unter schwacher Stickoxydgasentwickelung langsam zu salpetersaurem Arsentriäthyloxyd auf. Concentrirte Schwefelsäure wird beim Erwärmen durch Arsentriäthyl, welches sich mit derselben mischt, zu schwefliger Säure reducirt. Das Arsentriäthyl reducirt die Oxyde der edlen Metalle nicht.

Verbindungen des Arsentriäthyls.

Die Verbindungen des Arsentriäthyls enthalten auf 1 Aeq. Radical 2 Aeq. Chlor, Brom, Schwefel u. s. w.

Arsentriäthylbromür, Bromarsentriäthyl, $C_{12}H_{15}AsBr_2 = (C_4H_5)_3 AsBr_2$. Schwach gelblich gefärbte, zerfliessliche, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösliche Krystalle, welche man durch Zusatz von alkoholischer Bromlösung zu einer alkoholischen Arsentriäthyllösung, bis die Mischung schwach nach Brom riecht, und Verdampfen im Wasserbade erhält. Die Krystalle besitzen einen bitteren Geschmack, keinen sehr intensiven Geruch, welcher jedoch stark zum Niesen reizt. Beim Erhitzen schmelzen sie zuerst und verbrennen dann mit weisser Flamme. Chlor und Salpetersäure scheiden sogleich Brom, concentrirte Schwefelsäure Bromwasserstoffsäure aus der Verbindung aus.

Arsentriäthylchlorür konnte bis jetzt nicht in grösserer Menge erhalten werden. Auf Zusatz von Wasser zu einer mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzten alkoholischen Arsentriäthyloxydlösung scheidet sich das Oxyd wieder unverändert ab. Die Flüssigkeit nimmt jedoch dabei einen unerträglichen, die Augen stark angreifenden Geruch an, welcher wahrscheinlich dem Arsentriäthylchlorür angehört.

Arsentriäthylchlorür-Quecksilberoxydul, Arsentriäthyloxychlorür-Quecksilberchlorür, $Hg_2O . (C_4H_5)_3 As Cl_2$ oder $Hg_2Cl . (C_4H_5)_3 As \left.\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right\}$. Setzt man zu einer alkoholischen Arsentri-

äthyllösung eine verdünnte alkoholische Sublimatlösung, so lange noc ein Niederschlag entsteht (der anfangs entstehende löst sich beim Um rühren wieder auf), erhitzt das Gemisch im Wasserbade bis es klar ge worden, so krystallisirt beim Erkalten das obige Salz in voluminöse weissen Nadeln aus, während ein anderes, nicht näher untersuchtes ge löst bleibt. Getrocknet ist das Salz leicht, seidenglänzend, geruchlo und löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol, wenige in kaltem auf. Ammoniak scheidet aus der Lösung Quecksilberoxydu ab. Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt die Verbindung und sublimi unter theilweiser Zersetzung in weissen Dämpfen; auf Platinblech ve brennt sie mit fahler Flamme.

Wahrscheinlich ist das Salz eine Verbindung von Quecksilbe chlorür mit Arsentriäthyloxychlorür, entsprechend dem Stibtriäthyloxy chlorür.

Arsentriäthyljodür, Jodarsentriäthyl, $C_{12}H_{15}AsI_2$ = $(C_4H_5)_3AsI_2$. Schwefelgelber flockiger Niederschlag, welcher auf Zusat von ätherischer Jodlösung zu einer ätherischen Arsentriäthyllösung, s lange die erstere noch entfärbt wird, Waschen mit etwas Aether un Trocknen zwischen Papier, erhalten wird. Bei der Destillation de durch Einwirkung von Jodäthyl auf Arsen erhaltenen Verbindun $(C_4H_5)_4AsI . AsI_3$ erhielten Cahours und Riche eine bei 180° b 190° C. siedende Flüssigkeit, deren Analyse zu der Formel $(C_4H_5)_3AsI$ führte, und welche bei der Destillation mit Zinkamalgam eine bei 140° C siedende Flüssigkeit, Arsentriäthyl, $(C_4H_5)_3As$, und schöne, in Alkoh lösliche Krystalle von Arsentriäthyljodür gaben. Sehr unbeständig Verbindung, welche sich an der Luft bald bräunt und dann zu einer sy rupdicken, dunkelen Flüssigkeit zerfliesst; selbst bei völlig abgehalten Luft bräunt sich die Verbindung allmälig. In Wasser und Weingei ist das Arsentriäthyljodür leicht, in Aether sehr schwer löslich. Di wässerige Lösung scheidet aus Silber- und Bleilösungen sogleich Jod metalle aus, in Sublimatlösung giebt sie einen weissen, im Ueberschus derselben löslichen Niederschlag. Salpetersäure und Schwefelsäure ze setzen das Arsentriäthyljodür sogleich, unter Abscheidung von Jod; au der Lösung in heisser Salzsäure scheidet es sich beim Erkalten wiede unverändert ab, heisse Kalilauge bildet damit Arsentriäthyloxyd unte Entziehung des Jods.

Beim Erhitzen im Röhrchen färbt sich das Jodarsentriäthyl dunke schmilzt bei 160° C. zu einer braunen, beim Abkühlen wieder ersta renden Flüssigkeit, und verwandelt sich bei 190° C. unter theilweise Zersetzung ohne Ausscheidung von Jod in Dämpfe, welche sich an de kälteren Theilen der Röhre zu hellgelben Tropfen verdichten.

Arsentriäthyljodür-Zinkäthyljodür, $(C_4H_5)_3AsI_2$ + $(C_4H_5)ZnI$. Jodäthyl wirkt heftig auf Arsenzink und giebt damit dies Verbindung als weisse krystallinische Masse (Cahours und Riche).

Arsentriäthyloxyd, $C_{12}H_{15}As . O_2 = (C_4H_5)_3AsO_2$. Man er hält das Oxyd auf verschiedene Weise. Beim Verdampfen der ätherische Lösung des Arsentriäthyls bei gewöhnlicher Temperatur an der Lu hinterbleibt das Oxyd, vermischt mit anderen, nicht genau untersuchte Producten, als eine beinahe farblose ölige Flüssigkeit von schwachen knoblauchartigem Geruch.

In grosser Menge erhält man das Arsentriäthyloxyd auch, inder man die durch Einwirkung des Jodäthyls auf Arsennatrium erhalten

Digitized by Google

Masse zuerst mit Aether, welcher Arsenbiäthyl auflöst, und dann mit Alkohol auszieht, den alkoholischen Auszug verdunstet und dann bei ungehindertem Luftzutritt der Destillation unterwirft, wobei man eine wässerige und eine ölige Flüssigkeit erhält. Die letztere scheidet sich bei mehrtägigem Stehen in zwei Schichten, eine untere dickflüssige, jodhaltige, und eine obere leichter bewegliche, welche kein Jod enthält und wesentlich Arsentriäthyloxyd ist. Durch Schütteln mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium erhält man dasselbe als eine schwach gelbliche Flüssigkeit von unangenehmem, stark zu Thränen reizendem Geruch. Das auf beide Arten dargestellte Oxyd sinkt in Wasser, in welchem es unlöslich ist, unter, löst sich leicht in Alkohol und Aether, und wird durch Wasser aus der ersteren Lösung wieder abgeschieden. Die weingeistige Lösung verändert Lackmuspapier nicht und giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag. Das Oxyd löst sich in mässig concentrirter Salpetersäure, nicht in verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure.

Der Luft ausgesetzt wird das Arsentriäthyloxyd trübe und oxydirt sich höher, ohne dabei zu rauchen.

Von den Verbindungen des Arsentriäthyloxyds kennt man nur das

Salpetersaure Arsentriäthyloxyd, welches man durch Behandlung des Radicals oder des Oxyds mit verdünnter Salpetersäure, Verdampfen zum Syrup im Wasserbade und später im Exsiccator in sehr leicht zerfliesslichen Krystallen erhält.

Arsentriäthylsulfür, Schwefelarsentriäthyl, $C_{12}H_{15}AsS_2 = (C_4H_5)_3As.S_2$. Es bildet sich durch directe Vereinigung von Arsentriäthyl mit Schwefel, sowie auch beim Kochen von Arsentriäthyloxyd mit Fünffach-Schwefelkalium.

Man kocht am besten eine ätherische Arsentriäthyllösung in einem Kolben mit gewaschenen Schwefelblumen, giesst die noch warme Lösung von dem überschüssigen Schwefel ab, worauf sich beim Erkalten das Sulfür in schönen säulenförmigen Krystallen abscheidet. Zur Reinigung von etwas Schwefel und Arsentriäthyloxyd krystallisirt man dieselben aus Alkohol oder Wasser um. Die grössten Krystalle erhält man durch freiwilliges Verdunsten der warmen ätherischen Lösung. Sie sind in Alkohol, warmem Wasser und kochendem Aether leicht löslich, beinahe unlöslich in kaltem Aether. Sie besitzen einen bitteren Geschmack und sind in reinem Zustande geruchlos. An der Luft verändern sich die Krystalle nicht. Beim Erhitzen im Röhrchen schmelzen sie etwas über 100° C. zu einer gelblichen Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen kocht und eine Menge sich an der Luft entzündender Dämpfe ausstösst, während sich in der Röhre ein gelbrother Beschlag von Schwefelarsen bildet. Von concentrirter Salpetersäure werden die Krystalle oxydirt, verdünnte Salzsäure entwickelt etwas Schwefelwasserstoff, zugleich bildet sich eine geringe Menge durch einen Geruch erkennbares Arsentriäthylchlorür. Mit Kalilauge kann es ohne Zersetzung gekocht werden. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt die wässerige Arsentriäthylsulfürlösung sogleich einen Niederschlag von Schwefelsilber, dagegen fällt sie essigsaures Bleioxyd und Kupferoxydsalze nicht. Mit salpetersaurer Quecksilberoxydlösung giebt sie einen schwarzen, allmälig weiss werdenden, mit Sublimatlösung einen voluminösen, weissen Niederschlag.

Digitized by Google

Arsenäthylium, Arsentetrāthyl. Man kennt das Radical nich in freiem Zustande, sondern nur in Verbindung mit Chlor, Brom, Sauer stoff u. s. w. Diese Verbindungen enthalten 1 Aeq. des Metalloïds krystallisiren leicht, sind sehr beständig, geruchlos, leicht in Wasse löslich, bitterschmeckend, und scheinen nicht giftig zu sein. Zum Aus gangspunkt dieser Verbindungen dient das Arsenäthyliumjodür, welche man durch directe Vereinigung von Arsentriäthyl mit Jodäthyl erhält Durch Behandlung mit Silberoxyd stellt man hieraus das Oxyd dar womit man alle übrigen Verbindungen erhalten kann.

Arsenäthyliumbromür, Bromarsenäthylium, $C_{16}H_{20}AsBr$ oder $(C_4H_5)_4AsBr$. Weisse, sehr leicht zerfliessliche, geruchlose, bitter schmeckende Salzmasse, welche man beim Abdampfen einer mit Brom wasserstoffsäure gesättigten Arsenäthyliumoxydlösung erhält: sie ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, und verhält sich gegen Sal petersäure, Schwefelsäure und die Lösungen der Metallsalze wie Brom kalium.

Arsenäthyliumchlorür, Chlorarsenäthylium, $C_{16}H_{20}AsCl + 8$ aq. oder $(C_4H_5)_4AsCl + 8$ aq. Man erhält es durch Sättigen eine Arsenäthyliumoxydlösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Ver dampfen in leichtzerfliesslichen bitterschmeckenden Krystallen, welch sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle in ihrem Krystallwasser und verlieren es allmälig unter Zersetzung. Bei stärkerem Erhitzen verschwinde das Salz vollständig.

Concentrirte Schwefelsäure macht aus dem Salz sogleich Chlorwasser stoffsäure frei, salpetersaures Silberoxyd bewirkt in der Lösung sogleich einen Niederschlag von Chlorsilber. Sublimatlösung erzeugt einen weissen unlöslichen Niederschlag einer Doppelverbindung.

Arsenäthyliumchlorür-Platinchlorid, $(C_4H_5)_4AsCl + PtCl_2$ In concentrirter Arsenäthyliumchlorürlösung giebt Platinchlorid nach einiger Zeit einen orangegelben krystallinischen Niederschlag, der in kal tem Wasser sehr schwer, in kochendem mit gelber Farbe löslich ist und beim Erkalten sich wieder vollständig ausscheidet. In verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst sich die Verbindung nicht, von concentrirte warmer Chlorwasserstoffsäure wird sie dagegen unter Zersetzung auf gelöst.

Arsenäthyliumjodür, Jodarsenäthylium, $C_{16}H_{20}AsI$ oder $(C_4H_5)_4AsI$. Diese Verbindung erhält man durch directe Vereinigung von Arsentriäthyl mit Jodäthyl; so erstarrt der erste Theil des bei der Ein wirkung von überschüssigem Jodäthyl auf Arsennatrium erhaltenen De stillates, welcher aus Jodäthyl und Arsentriäthyl besteht, nach einige Zeit zu spiessigen Krystallen von Arsenäthyliumjodür. Die Vereinigung findet schon nach einigen Stunden, schneller in der Kälte als in de Wärme statt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol rei nigt man die Verbindung, welche man so in langen farblosen Nadeln erhält, die sich mit der Zeit oft etwas dunkel färben. Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether und Aether alkohol. Salpetersäure und Schwefelsäure scheiden sogleich Jod ab letztere bildet zugleich noch Jodwasserstoffsäure und schweflige Säure Quecksilberchlorid schlägt aus der Lösung ein weisses Doppelsalz nieder Silberoxyd zersetzt das Arsenäthyliumjodür unter Ausscheidung von

Digitized by Google

Jodsilber und Bildung von Arsenäthyliumoxyd. Beim Erhitzen zerfällt es zu Pulver und entwickelt dann weisse, an der Luft sich entzündende Dämpfe, während metallisches Arsen und eine geringe Menge Jod oder Jodarsen sublimirt.

Das Arsenäthyliumjodür bildet mit Arsenjodür eine Verbindung von der Formel $(C_4H_5)_4AsI . AsI_3$, welche man beim Erhitzen von Jodäthyl mit Arsen in prachtvollen rothen Tafeln erhält. Bei der Destillation zersetzen sich die Krystalle und es geht eine Flüssigkeit über, die bei 160° C. zu sieden anfängt, deren Siedepunkt aber bis 300° C. steigt. Der bei der Rectification bei 180° bis 190° C. übergehende Theil ist **Arsentriäthyljodür**, $(C_4H_5)_3As . I_2$ (S. 256). Zwischen 228° bis 232° C. geht Arsenbiäthyljodür, $(C_4H_5)_2AsI$ (S. 252), über.

Arsenäthyliumoxydhydrat, $C_{16}H_{20}AsO.HO$, erhält man durch Zersetzung von Arsenäthyliumjodür mit überschüssigem frischgefälltem Silberoxyd, Filtriren und Verdunsten bei möglichst abgehaltener Luft als eine weisse, stark alkalische Masse, welche an der Luft schnell Wasser und Kohlensäure anzieht. Das Oxyd treibt schon in der Kälte das Ammoniak aus dessen Salzen aus, und fällt die Lösungen der Erden und der schweren Metalloxyde.

Zweifach-schwefelsaures Arsenäthyliumoxyd, $(C_4H_5)_4AsO.SO_3 + HO.SO_3$. Körnige Krystalle, welche man durch Zersetzen von Arsenäthyliumjodür mit schwefelsaurem Silberoxyd, dem freie Schwefelsäure zugesetzt ist, Filtriren und Eindampfen erhält. Die Krystalle besitzen einen anfangs sauren, hintennach bitteren Geschmack und lösen sich leicht in Alkohol und Wasser, schwer in Aether. Beim Erhitzen im Röhrchen schmelzen sie unter Knistern und geben dann saure, an der Luft sich nicht entzündende Dämpfe.

Verbindungen des Arsens mit Methyl.

Arsenbimethyl, Kakodyl (wegen des eigenthümlichen furchtbaren Geruchs (von κακὸς und ὄζειν) vieler seiner Verbindungen so benannt), Methylkakodyl. Organisches Radical (1842) von Bunsen entdeckt.

Formel: $C_4H_6As = (C_2H_3)_2As$ oder $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_2As\\(C_2H_3)_2As\end{matrix}\right\}$. Zeichen: Kd (Bunsen [1]).

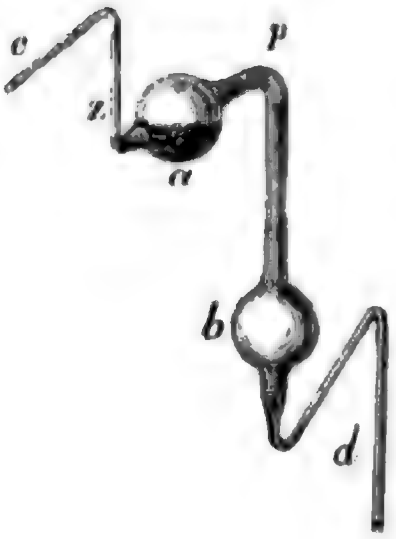
Das Kakodyl bildet sich in geringer Menge bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsen oder Arsennatrium (Cahours und Riche) und macht einen Gemengtheil des rohen Kakodyloxyds aus, welches demselben wahrscheinlich seine Eigenschaft, an der Luft zu rauchen und sich zu entzünden, verdankt. Es gelingt jedoch nicht, das Radical aus diesem Gemisch unmittelbar abzuscheiden. Die Isolirung desselben geschieht, nach Bunsen, am besten durch Einwirkung von metallischem Zink auf Chlorkakodyl bei erhöhter Temperatur; sie wird durch den Umstand wesentlich befördert, dass das gebildete Chlorzink sowohl in dem Chlorkakodyl wie in dem Kakodyl selbst auflöslich ist, das Zink daher bis zu Ende der Zersetzung immer eine blanke metallische Oberfläche behält.

---

[1]) Zur Abkürzung und Vereinfachung der Formeln behalten wir das Zeichen Kd für Arsenbimethyl ($= C_4H_6 . As$) bei.

Die energische Verwandtschaft des Kakodyls zum Sauerstoff
Luft erfordert bei seiner Darstellung besondere Vorsichtsmaassrege
wie sie auch bei der Gewinnung der anderen arsen- und antimonh
tigen Alkoholradicale angewandt werden müssen. Bunsen hat s
dazu des folgenden Verfahrens bedient. Eine mässig starke, etw
weite gewöhnliche Gasleitungsröhre wird an zwei, etwa 6 Zoll v
einander entfernten Stellen *a* und *b*, vor
Glasbläserlampe kugelförmig erweitert, dar
das eine Ende unterhalb *b* zu einer feinen Spi
ausgezogen, und letztere, wie die beistehen
Figur 18 zeigt, zweimal in spitzen Winkeln
bogen. Durch das weite offene entgegengeset
Ende der Röhre bringt man alsdann aus ein
gereinigten dünnen Zinkblech fein geschnitt
Zinkspäne in die Kugel *a*, zieht darauf dasse
dicht vor dieser Kugel ebenfalls zu einer fein
zwei Mal gebogenen Spitze aus und füllt d
ganzen Apparat sorgfältig mit reiner, t
ckener Kohlensäure. Um die das Zink e
haltende Kugel *a*, worin die Reduction sta
finden soll, mit der zu zerlegenden Flüssigk
zu füllen, taucht man den offenen Schenkel c

Fig. 18.



reines, durch dreimalige Digestion des Kakodyloxyds mit concentrirt
Chlorwasserstoffsäure von Oxyd befreites, und darauf durch mehrtä
ges Stehen über einem Gemenge von Chlorcalcium und Aetzkalk e
wässertes und entsäuertes Kakodylchlorür und saugt davon mittelst ein
kleinen, mit dem Schenkel *d* verbundenen Handluftpumpe so viel
den Apparat ein, bis die Kugel *a* etwa bis zur Hälfte ihres Volume
damit gefüllt ist, worauf man einerseits die offene Spitze *d* mit d
Löthrohrflamme rasch verschliesst und anderseits den Schenkel *c* bei
abschmilzt. Die Reduction des Chlorkakodyls geht ohne Gasentw
ckelung schon bei 100° C. vor sich und wird am besten auf die Wei
ausgeführt, dass man den Apparat, umgekehrt mit der Kugel *b* na
oben gerichtet, drei Stunden lang in kochendes Wasser stellt. D
Zink löst sich mit Leichtigkeit auf, während die Flüssigkeit eine etw
dunkele Farbe annimmt. Es scheint sich hierbei zuerst eine Verbi
dung von Chlorzink mit Chlorkakodyl zu bilden, welche, wenn m
den Apparat aus dem Wasserbade nimmt und auf 50° C. erkalten läs
in grossen cubischen Krystallen anschiesst, die beim Erwärmen si
wiederum lösen. Nach mehrstündiger Einwirkung bei 100° C. find
sich zuletzt der ganze Inhalt der Kugel in eine weisse, trockene Sal
masse verwandelt, die zwischen 110° und 120° C. wieder zu eine
ölartigen Liquidum schmilzt. Es gelingt nicht, durch stärkeres Erhitz
der Kugel *a*, unter Abkühlung des abwärts gekehrten Schenkels *d*, d
flüchtige Kakodyl von dem Chlorzink zu trennen, weil es von diese
schon unterhalb seiner Siedetemperatur in weiter unten zu beschre
bende Producte zerlegt wird. Um es davon zu scheiden, wird die Spit
d unter frisch ausgekochtem Wasser geöffnet, darauf durch Erhitz
des ganzen Apparates die eingeschlossene Kohlensäure ausgetrieben u
dann erkalten lassen, bis sich die Kugel *b* an der Stelle des ausgetr
tenen Gases fast ganz mit Wasser gefüllt hat. Nachdem die Spit
d wiederum hermetisch verschlossen ist, lässt man durch Neigung d

Apparates das Wasser aus *b* in die Kugel *a* einfliessen. Durch gelinden Erwärmen erhält man alsdann nach einiger Zeit eine Lösung von Chlorzink, und Kakodyl als ein schweres ölartiges Liquidum, welches sich auf dem Boden ansammelt und nebst dem übrig gebliebenen blanken metallischen Zink von der Chlorzinklösung bedeckt wird.

Zur weiteren Reinigung des Kakodyls und zunächst zum Entwässern desselben dient der Fig. 19 abgebildete Apparat, dessen Kugel *g* vor dem Ausziehen des unteren Schenkels mit Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt ist. Derselbe wird mit Kohlensäure gefüllt und an beiden Enden durch Abschmelzen der Spitzen hermetisch verschlossen. Vor dem Gebrauche wird die Spitze *n* wieder geöffnet und mit einer kleinen Handluftpumpe luftdicht verbunden. Durch die dann ebenfalls geöffnete Spitze *v*, welche in den bei *p* abgesprengten Schenkel der Kugel *a*, Fig. 18, bis in die Kakodylschicht eingeführt wird, saugt man letzteres mit der kleinen Pumpe in die Kugel *g*, worauf man die beiden Spitzen *n* und *v* sogleich wieder hermetisch verschliesst.

Fig. 19.

Nachdem das Kakodyl hierin durch das Chlorcalcium entwässert ist, bringt man es in einen zweiten, dem Fig. 18 abgebildeten gleichen, vor dem Gebrauche mit Kohlensäure gefüllten Destillationsapparat, dessen Kugel *a*, wie vorhin, Zink enthält. Das Einfüllen der Substanz geschieht auf ähnliche Weise wie vorhin, dadurch dass man den Schenkel *c* in die Kugel *g* des Trockenapparates einführt, welcher durch Absprengen des oberen Schenkels bei *s* zuvor geöffnet ist und die Flüssigkeit durch die mit dem Schenkel *d* verbundene kleine Pumpe aufsaugt, worauf man die beiden Schenkel dicht unterhalb *a* und *b* abschmilzt. Der Apparat besitzt dann die in Fig. 20 abgebildete Form. Um das Kakodyl von einem geringen Gehalt an Chlorür vollständig zu befreien, wird es auf die durch Fig. 20 angedeutete Weise von dem in der Destillationskugel befindlichen Zink wiederholt abdestillirt, indem man das in die durch kaltes Wasser abgekühlte Recipientenkugel Uebergehende einige Male in die erstere übergiesst. Das nach der dritten oder vierten Rectification erhaltene wasserhelle Destillat wird dann zur völligen Reinigung in der Recipientenkugel bis auf — 6°C. abgekühlt, wobei die Flüssigkeit erstarrt, und wenn $^2/_3$ derselben in Krystallen angeschossen ist, der übrige flüssige Theil in die Destillationskugel zurückgegossen. Die zurückbleibenden Krystalle sind reines Kakodyl.

Fig. 20.

Es besitzt folgende Eigenschaften. Es ist ein wasserhelles, dünnflüssiges, sehr stark lichtbrechendes Liquidum, dem Oxyde im Aeusseren und im Geruche sehr ähnlich, entzündet sich an der Luft momentan und verbrennt mit einer fahlen Arsenikflamme zu Kohlensäure, Wasser und arseniger Säure, welche als weisser Rauch aufsteigt. Nebenbei scheidet sich, wenn die Sauerstoffmenge zur Verbrennung unzureichend

Digitized by Google

ist, etwas Erytrarsin (siehe Seite 274) und schwarzes metallisches Ar sen ab. Bei so sparsamem Luftzutritte, dass keine Entzündung ein tritt, stösst es weisse Nebel aus und verwandelt sich dabei in Kakodyl oxyd und Kakodylsäure. Es siedet ungefähr bei 170° C. und erstarrt be — 6° C. bis auf den letzten Tropfen zu einer eisähnlichen Masse, welch gleich den Eisblumen auf den Fensterscheiben die Glaswände überzieh

Durch langsame Abkühlung erhält man grössere Krystalle, qua dratische Prismen mit einer gegen die Seitenflächen gerichteten Flä chenzone. Das specifische Gewicht seines Dampfes beträgt dem Ver suche zu Folge 7,101, welche Zahl mit der berechneten 7,255 (bei eine Verdichtung auf 2 Vol.) nahe übereinstimmt.

Das Kakodyl verbindet sich direct mit dem Sauerstoff und de übrigen negativen Elementen. Schwefel, in geringer Menge zugesetz löst sich darin zu einer wasserhellen Flüssigkeit auf, zu Kakodylsul für, welches, mit mehr Schwefel versetzt, in die feste höhere Schwe felungsstufe übergeht. Mit Chlorwasser übergossen, verwandelt es sic unter Entfärbung desselben in Chlorkakodyl. Jodmethyl und Kakody vereinigen sich unter heftiger Einwirkung zu Arsenmethyliumjodü (Cahours und Riche). — Salpetersäure löst es unter Bildung vo salpetersaurem Kakodyloxyd, welches auf Zusatz von salpetersaure Silberoxyd eine reichliche Fällung von salpetersaurem Silberoxyd-Ka kodyloxyd giebt. Eine Lösung von Quecksilberchlorid wird augen blicklich davon zu Chlorür reducirt, worauf Kakodyl-Quecksilberchlori anschiesst. Durch Behandlung mit Salzsäure und Zinn entsteh neben anderen Producten auf eine etwas unerklärte Weise Erytrarsi Rauchende Schwefelsäure löst das Kakodyl in der Kälte unter Entbin dung von schwefliger Säure auf, ohne sich zu schwärzen. Beim Erwär men entweicht eine angenehm ätherartig riechende Substanz, welch mit dem schwefelsauren Aetherol Aehnlichkeit besitzt. — Wird da Kakodyl einer Temperatur von 400° bis 500° C. ausgesetzt, indem ma es in einer gekrümmten Glocke über Schwefelsäure erhitzt, so zerlegt e sich in metallisches Arsen, welches sich als schwarze Masse abscheide und in ein mit bunter leuchtender Flamme verbrennendes Gasgemeng welches aus 2 Vol. Grubengas und 1 Vol. ölbildendem Gas besteht:

$$2(C_4H_6As) = 2\,C_2H_4 + C_4H_4 + 2\,As.$$

Durch Destillation über Chlorzink in einer zweischenkligen, her metisch verschlossenen Röhre erleidet es eine eigenthümliche Zersetzung in Folge deren man ein Gemenge mehrerer Flüssigkeiten mit verschie denem Arsenikgehalt und sehr abweichenden Siedepunkten erhält Werden die zwischen 200° und 260° C. übergegangenen Producte aber mals in einem ähnlichen Apparate für sich destillirt, so geht zuers zwischen 90° und 100° C. ein wasserhelles, dünnflüssiges Liquidum übe von ätherartigem Geruch, welches kaum mehr selbstentzündlich ist bei — 18° C. noch nicht erstarrt und Kohlenstoff, Wasserstoff und Arse etwa in dem Verhältniss von $C_4 : H_{6,1} : As_{0,6}$ enthält. Die zwische 100° und 170° C. und von da bis 200° C. überdestillirenden, getrennt ge sammelten Producte zeigten sich reich an Kakodyl, äusserst selbstent zündlich, und setzten dasselbe bei — 8° C. in prismatischen Krystallen ab Im letzteren betrug der Arsengehalt 1,2 Aeq. auf 4 Aeq. Kohlenstoff während in dem mittleren Destillat nur 0,8 Aeq. Arsenik auf dieselbe Kohlenstoffmenge gefunden wurde; welche Zahlen am nächsten dem Arsentrimethyl entsprechen. Es ist indessen noch zweifelhaft, ob diese

Digitized by Google

Flüssigkeiten Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit verschiedenen Arsenmethylen sind, oder ob sie nur verschiedene Arsenmethylverbindungen enthalten.

Ueber die rationelle Zusammensetzung des Kakodyls war man lange im Zweifel; Dumas nahm darin das Glied H_2As, dem Amid entsprechend, mit dem Kohlenwasserstoff C_4H_4 verbunden an; Laurent betrachtete es als eine innige Verbindung von einem, dem Ammoniak correspondirenden Arsenikwasserstoff mit Acetyl, C_4H_3; während Löwig es sogar für ein binäres Radical hielt, worin ein Theil des Kohlenstoffs durch Arsenik vertreten wäre. Kolbe betrachtete das Kakodyl zuerst als eine gepaarte Verbindung von 1 Aeq. Arsen mit 2 Aeq. Methyl, worin das Arsen vorzugsweise den Angriffspunkt für die Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs, Chlors, Schwefels etc. ausmacht. Die Bildung des Kakodyloxyds aus Essigsäure (Methylameisensäure) erklärt sich daher leicht nach folgender Weise:

$$\underbrace{2[KO.C_2(C_2H_3)O_3]}_{\text{Essigsaures Kali}} + AsO_3 = \underbrace{(C_2H_3)_2AsO}_{\text{Kakodyloxyd}} + 2KO.C_2O_4 + C_2O_4.$$

Die Vorstellung, dass das Kakodyl wirklich Methyl als solches enthalte, findet noch darin eine gewisse Bestätigung, dass mehrere Kakodylverbindungen in bekannte Glieder der Methylreihe übergeführt werden können, sowie in der directen Darstellung desselben aus Arsennatrium und Jodmethyl.

Verbindungen des Kakodyls mit Brom, Chlor, Cyan, Fluor und Jod.

Das Kakodyl bildet mit den Halogenen Verbindungen, welche auf 1 Aeq. Kakodyl $(C_2H_3)_2As$ entweder 1 Aeq. oder 3 Aeq. Metalloïd enthalten; in zusammengesetzteren Verbindungen kann man ferner ein Kakodylchlorid mit 2 Aeq. Chlor annehmen. Die Verbindungen lassen sich theils durch unmittelbare Vereinigung von Kakodyl mit den Halogenen, theils durch Behandlung der Kakodyloxyde mit den betreffenden Wasserstoffverbindungen darstellen.

Kakodylbromür, Bromarsin. Formel: $(C_2H_3)_2AsBr = KdBr$. Es entsteht durch Destillation von Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd mit höchst concentrirter Bromwasserstoffsäure, und geht als eine nicht rauchende, gelb gefärbte Flüssigkeit in die Vorlage über, welche in ihren Eigenschaften mit dem Kakodylchlorür die grösste Aehnlichkeit besitzt. Beim Erhitzen mit Wasser zerlegt es sich in Bromwasserstoffsäure und an der Luft rauchendes

Basisches Kakodylbromür, $KdO.3KdBr$. Diese Verbindung bildet sich auch direct durch wiederholte Destillation von Kakodyloxyd mit ziemlich concentrirter Bromwasserstoffsäure. Nachdem sie durch abermalige Destillation mit Kreidepulver und Wasser bei völligem Abschluss der Luft von der beigemengten freien Säure gereinigt, darauf über Chlorcalcium getrocknet und in einem mit Kohlensäure gefüllten hermetisch verschlossenen Apparat für sich destillirt ist, bildet sie eine gelbliche, in Wasser unlösliche, an der Luft rauchende, dem Bromkakodyl übrigens sehr ähnliche Flüssigkeit, welche die Eigenthümlichkeit besitzt, beim Erwärmen farblos zu werden, aber beim Erkalten seine ursprüngliche gelbe Farbe wieder anzunehmen. — Wird das basische Bromkakodyl mit metallischem Quecksilber erhitzt, so verwandelt es sich ohne Gasentwickelung in eine süsse, citronengelbe,

Digitized by Google

leicht schmelzbare und ohne Zersetzung flüchtige Substanz, die beim Kochen mit Wasser in Quecksilber und eine mit den Wasserdämpfen übergehende rauchende Flüssigkeit zerfällt. In höherer Temperatur scheidet sich Quecksilber und Quecksilberbromür ab, unter Entbindung stinkender arsenikalischer Producte.

Kakodylsuperbromid, kakodylsaures $KdBr_3 . KdO_3 + 12HO$. Das Verhalten der Kakodylsäure gegen trockenes Bromwasserstoffgas weicht von dem gegen Chlorwasserstoff ab, indem sich beide nicht direct vereinigen, sondern unter Ausgabe von Wasser und Abscheidung von Brom Kakodylbromür liefern. Ein Kakodylsuperbromid für sich ist daher nicht bekannt. Die Verbindung desselben mit Kakodylsäure kann durch Auflösen von Kakodylsäure in möglichst concentrirter, schwefelsäurefreier Bromwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung bei 0° C. im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure erhalten werden. Sie bildet alsdann eine farb- und geruchlose, zähe, syrupdicke Flüssigkeit, welche im Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich ist, an der Luft zerfliesst und für sich völlig neutral reagirt. Sie ist im Wasser, jedoch nicht ohne Zersetzung löslich, und zerfällt dadurch in Kakodylsäure und Bromwasserstoffsäure, daher die wässerige Lösung stark sauer reagirt. Von metallischem Zink wird sie leicht zu Kakodylbromür reducirt. Analog der entsprechenden Chlorverbindung (s. d.) erleidet sie bei höherer Temperatur eine Zersetzung in arsenige Säure, Methylbromür, kakodylsaures Kakodylbromid und Wasser.

Kakodylchlorid, kakodylsaures, $3 KdCl_2 . 2 KdO_3$. Das 2 Aeq. Chlor enthaltende Kakodylchlorid ist im freien Zustande unbekannt. In Verbindung mit Kakodylsäure bildet es das ölartige Zersetzungsproduct des Kakodylsuperchlorids oder kakodylsauren Kakodylsuperchlorids (s. d.) durch Erhitzen. Die Bildung des Kakodylchlorids für sich neben Methylchlorür und arseniger Säure aus einem Gemenge von 2 Aeq. Kakodylsuperchlorid und 1 Aeq. Kakodylsäure findet in folgender Gleichung eine ganz einfache Erklärung:

$$\underbrace{2(C_2H_3)_2AsCl_3}_{\text{Kakodylsuperchlorid}} + \underbrace{(C_2H_3)_2AsO_3}_{\text{Kakodylsäure}} = AsO_3 + \underbrace{2C_2H_3Cl}_{\text{Methylchlorür}} + \underbrace{2(C_2H_3)_2AsCl_2}_{\text{Kakodylchlorid.}}$$

Wenn man in Betracht zieht, dass beim Erhitzen des Kakodylsuperchlorids der obigen Zersetzung jedenfalls eine theilweise Zerlegung desselben mit dem damit chemisch gebundenen Wasser in Kakodylsäure und Salzsäure vorhergeht, so ist nicht nur die in obiger Gleichung ausgesprochene Umsetzung der Elemente, sondern auch das Zustandekommen einer Verbindung von der Zusammensetzung des kakodylsauren Kakodylchlorids leicht zu verstehen. Es ist schwieriger einzusehen, wie dieselbe Verbindung durch Erhitzen der Krystalle des kakodylsauren Kakodylsuperchlorids entstehen soll, und nicht unwahrscheinlich, dass zwei oder mehrere Verbindungen der Kakodylsäure mit dem Chlorid existiren, ausser der obigen vielleicht noch die Verbindung $2 KdCl_2 . 3 KdO_3$, welche sich gerade aus dem kakodylsauren Kakodylsuperchlorid (s. d. S. 267) am einfachsten herleiten lässt.

Die von Bunsen untersuchte und analysirte Substanz ist das

Digitized by Google

Destillationsproduct des Kakodylsuperchlorids. Ueber Aetzbaryt von Salzsäure und Wasser befreit und darauf in einer zweischenkligen hermetisch verschlossenen Röhre destillirt, stellt sie eine farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche, dem Kakodylchlorür sehr ähnliche Flüssigkeit dar, welche durch ihre specifische, heftige Einwirkung auf die Geruchsnerven ausgezeichnet ist. Der anfangs unmerkliche Geruch, den man wahrnimmt, wenn man nur wenige Secunden an einem damit befeuchteten Glasstab riecht, steigert sich nach kurzer Zeit zu einer übermässigen Stärke, und bewirkt heftiges Niesen, profuse Schleimabsonderung und Röthung von Nase und Augen. Riecht man an einer etwas grösseren Quantität, so geht der Geruch allmälig in ein unerträgliches Gefühl über, verbunden mit einem bohrenden Schmerze im kleinen Gehirn.

Die alkoholische Lösung des kakodylsauren Kakodylchlorids giebt mit einer eben solchen Auflösung von Quecksilberchlorid dieselbe, in seidenglänzenden Schüppchen krystallisirende Quecksilberverbindung ($KdO . 2 Hg Cl$ oder $Kd Cl_2 . Hg_2 O$), welche das Kakodyloxyd mit Quecksilberchlorid erzeugt, mit dem Unterschiede, dass gleichzeitig keine Abscheidung von Quecksilberchlorür stattfindet.

Kakodylchlorür, Chlorarsin. Formel: $(C_2 H_3)_2 As Cl = Kd Cl$. Es entsteht durch Destillation von Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd mit höchst concentrirter Salzsäure. Das Destillat wird, ohne es mit Wasser in Berührung zu bringen, durch Chlorcalcium und Aetzkalk von Wasser und der beigemengten Salzsäure befreit und in einer kleinen mit Kohlensäure gefüllten, hermetisch verschlossenen Destillationsröhre destillirt. — Das Chlorkakodyl bildet sich auch unmittelbar durch Destillation von Kakodyloxyd mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, doch bleibt dem so erhaltenen Product, auch nach oft wiederholter Destillation mit erneuerter Säure, immer basisches Chlorid beigemengt.

Das Kakodylchlorür bildet ein wasserhelles, ätherartiges, im Wasser untersinkendes, und darin, wie in Aether unlösliches, in Alkohol leicht lösliches Liquidum von sehr heftigem, durchdringendem, betäubendem Geruch, der den des Oxyds an Stärke weit übertrifft. In grösserer Menge eingeathmet, afficirt es in dem Maasse die Schleimhaut der Nase, dass diese anschwillt, und macht die Augen thränen und selbst mit Blut unterlaufen.

Es bleibt bei — 45° C. noch flüssig, siedet wenige Grade über 100° C., raucht nicht an der Luft. Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 4,56 (berechnet 4,85). Es enthält demnach $^1/_2$ Volumen Kakodyl mit $^1/_2$ Volumen Chlor zu 1 Volumen ohne Condensation verbunden. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit fahler Arsenikflamme unter Absatz von Arsen und arseniger Säure und Ausgabe von salzsauren Dämpfen. In einer Atmosphäre von Sauerstoff erhitzt, verbrennt es mit heftiger Explosion. Bei langsamem Luftzutritt setzen sich daraus wasserhelle Krystalle (von Kakodylsäure?) ab. — Im Chlorgas entzündet es sich von selbst unter Abscheidung von Kohle. — Verdünnte Salpetersäure löst es ohne Zersetzung auf, concentrirte Säure dagegen bewirkt Entzündung und Explosion. Schwache Säuren sind im Allgemeinen ohne Einwirkung darauf, Schwefelsäure und Phosphorsäure dagegen machen daraus Salzsäure frei. — Aus der alkoholischen Lösung des Chlorkakodyls wird sein Chlor durch salpetersaures Silberoxyd vollständig als Chlorsilber ausgefällt. — Eine alkoholische Kalilösung scheidet Chlor-

Digitized by Google

kalium ab und erzeugt eine im Wasser und Alkohol lösliche, flüchtige, ätherartige Substanz, von unbekannter Zusammensetzung ($C_4 H_5 As$? Bunsen), welche kein Chlor mehr enthält, von Laurent Arethase genannt. — In Dampfform über erhitzten Kalk geleitet, giebt es sein Chlor nicht eher an denselben ab, als bis völlige Zersetzung desselben erfolgt. Eben so wenig entziehen ihm Aetzbaryt und Aetzkalk Salzsäure. — Trockenes Ammoniakgas verwandelt es in eine weisse Salzmasse, welche bei Behandlung mit Alkohol Salmiak zurücklässt. — Von metallischem Zink und Zinn wird es bei einer Temperatur von 100° C. unter Bildung von Metallchlorür zu Kakodyl (s. S. 259) reducirt.

Wasserhaltiges Kakodylchlorür, wahrscheinlich Kd Cl. HO. Reines Kakodyloxyd absorbirt, bei sorgfältig abgehaltenem Zutritt von Luft, trockenes Chlorwasserstoffsäuregas mit grosser Begierde und unter starker Wärmeentwickelung. Während sich eine kleine Menge eines ziegelrothen Pulvers, Erytrarsin (s. d. unter Kakodyloxyd), abscheidet, theilt es sich anfangs in zwei Schichten, die sich bei fortgesetztem Einleiten von Salzsäuregas unter beständiger Abkühlung nachher wieder zu einer homogenen Flüssigkeit vereinigen, woraus sich bei Berührung mit eckigen Körpern eine Menge Gas entwickelt. Wird dieselbe in einer Atmosphäre von Kohlensäure so lange erhitzt, bis kein Gas (nebst Wasserdämpfen) mehr entweicht, so theilt sie sich wieder in jene beiden Schichten, eine obere dünnflüssige von Kakodylchlorür und eine untere von zäher dickflüssiger Beschaffenheit, welche sich auch nach der Destillation in der Vorlage wiederfinden. Dass diese untere Schicht ein wasserhaltiges Kakodylchlorür ist, erhält noch dadurch eine Bestätigung, dass geschmolzenes Chlorcalcium darin zerfliesst und fast reines Kakodylchlorür zurücklässt. Da es beim Erhitzen Wasser verliert und ohnedies mit Salzsäure verunreinigt bleibt, so hat es in reiner Gestalt weder dargestellt, noch analysirt werden können.

Basisches Kakodylchlorür, 3 Kd Cl . Kd O, entsteht durch Behandlung des Chlorürs mit Wasser oder durch Destillation von Kakodyloxyd mit wässeriger Chlorwasserstoffsäure. Das auf die letztere Art erhaltene Product, mit Kreidepulver und Wasser bei völligem Ausschluss der Luft destillirt, dann über Chlorcalcium getrocknet, und darauf noch einmal für sich in einer mit Kohlensäure gefüllten hermetisch verschlossenen Röhre destillirt, ist eine dem Chlorkakodyl sehr ähnliche Flüssigkeit, jedoch von minder starkem Geruch. Sie stösst an der Luft weisse Dämpfe aus, siedet bei 109° C. Ihre Dampfdichte beträgt dem Versuche zufolge 5,46, was einer Verbindung von $^6/_7$ Vol. Kakodylchlorür mit $^1/_7$ Vol. Kakodyloxyd zu einem Volumen entspricht (berechnet = 5,29).

Das Kakodylchlorür vereinigt sich mit anderen Chloriden zu eigenthümlichen Doppelsalzen, die jedoch mit Ausnahme der beiden nachfolgenden wenig beständig sind.

Kakodyl-Kupferchlorür, Kd Cl . Cu_2 Cl, entsteht beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Kakodyloxyd mit einer Auflösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure als ein voluminöser, breiiger, weisser Niederschlag. Um das von demselben umschlossene, ausgeschiedene freie Chlorkakodyl mit dem Kupfersalz vollkommen zu verbinden, wird der Niederschlag in einer Reibschale mit einem Ueberschuss von Salzsäure zerrieben, darauf bei völligem Ausschluss der Luft zuerst mit concentrirter, dann mit verdünnter Säure und endlich mit

Wasser möglichst schnell ausgewaschen, darauf noch feucht zwischen Fliesspapier ausgepresst und im luftleeren Raume getrocknet. Durch zu langes Auswaschen wird er zersetzt und zuletzt ganz aufgelöst.

Das so gereinigte Doppelsalz bildet ein kakodylartig riechendes, weisses, körniges Pulver, welches durch angehende Zersetzung gelblich zu sein pflegt; es ist in Alkohol und Aether unlöslich, wird von kochendem Wasser zersetzt, färbt sich an der Luft grün von gebildetem Kupferchlorid unter Ausgabe stinkender arsenikalischer Producte. Beim Erhitzen entweicht mit grüner Flamme Chlorkakodyl, und Kupferchlorür bleibt zurück.

Kakodyl-Platinchlorid, wahrscheinlich $Kd\,Cl \cdot Pt\,Cl_2$, erhält man beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylchlorür und Platinchlorid als ziegelrothen Niederschlag, welcher durch Kochen oder Auswaschen mit Wasser eine höchst merkwürdige Metamorphose erleidet, indem er sich dabei zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit auflöst, woraus beim Abdampfen eine neue farblose, in grossen Nadeln krystallisirende sehr beständige Verbindung anschiesst. Dieselbe enthält, analog den Reiset'schen Platinverbindungen, ein platinhaltiges Radical, worin das Kakodyl die Rolle des Ammoniaks (der Reiset'schen Basen) zu spielen scheint. Dasselbe geht mit den Haloïden Verbindungen ein und bildet mit Sauerstoff eine Basis, die sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen vereinigt.

Kakodylsuperchlorid und kakodylsaures Kakodylsuperchlorid. Das Kakodylsuperchlorid hat für sich nicht rein dargestellt werden können. Leitet man einen Strom trockenes Chlorwasserstoffgas über trockene Kakodylsäure, so verwandelt sich letztere unter heftiger Wärmeentwickelung in eine Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten grosse glänzende Krystallblättchen abscheiden, welche aus kakodylsaurem Kakodylsuperchlorid bestehen. Die Mutterlauge bildet eine wasserhelle, geruchlose, syrupdicke Flüssigkeit, die an der Luft raucht und mit grosser Begierde daraus Feuchtigkeit anzieht. Dieselbe besteht, nach Bunsen, aus Kakodylsuperchlorid, welches jedoch noch darin auflösliches saures Kakodylsuperchlorid beigemengt enthält und nicht davon getrennt werden kann. In Folge der bei der Vereinigung der Kakodylsäure und Chlorwasserstoffsäure eintretenden Wärmeentwickelung und der hierdurch bewirkten, weiter unten näher zu beschreibenden Zersetzung des kakodylsauren Kakodylsuperchlorids, enthält jenes Liquidum in der Regel auch noch etwas freie arsenige Säure.

Das Kakodylsuperchlorid wird durch Zink und andere Wasser zersetzende Metalle zu Kakodylchlorür und in höherer Temperatur zu Kakodyl reducirt. Für sich erhitzt, zerfällt es in kakodylsaures Kakodylchlorid, arsenige Säure und Methylchlorür. Es lässt sich für sich nicht entzünden, aber in der Spiritusflamme verbrennt es unter Ausgabe von arseniger Säure und salzsauren Dämpfen.

Da bei der Vereinigung des Chlorwasserstoffsäuregases mit der Kakodylsäure kein Wasser abgeschieden wird, und dieses nicht eher frei wird, als bis die Verbindung durch fortgesetzte Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure eine Zersetzung erleidet, so darf man sie nach der Formel $Kd\,Cl_3 + 4\,HO$ (oder $Kd\,Cl_3 + 3\,HO$, Bunsen) zusammengesetzt betrachten. Ihre Bildung lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

Digitized by Google

$$\underbrace{4\,(HO\,.\,KdO_3)}_{\text{Kakodylsäure}} + 6\,HCl = \underbrace{KdCl_3\,.\,2\,KdO_3 + 6\,HO}_{\text{Kakodylsaures Kakodylsuperchlorid}} + \underbrace{KdCl_3}_{\text{Kakodylsuperchlorid.}} + 4\,HO.$$

Das kakodylsaure Kakodylsuperchlorid, $KdCl_3\,.\,2\,KdO_3 + 6\,HO$, wird am leichtesten frei von fremden Beimengungen erhalten durch Auflösen der Kakodylsäure in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen der Flüssigkeit im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure. Sie erstarrt nach und nach zu einer breiartigen Masse blätteriger Krystalle, welche man wiederholt zwischen getrocknetem und erwärmtem Fliesspapier in einer ebenfalls erwärmten Presse auspresst, nachdem man sie zwischendurch wieder Feuchtigkeit aus der Luft hat anziehen lassen. Zur völligen Reinigung muss man die nach dem letzten Auspressen erhaltene Krystallmasse noch einmal in den luftleeren Raum über Kalk und Schwefelsäure bringen.

Die so gereinigte Verbindung bildet grosse, durchsichtige, weisse Krystallblätter, die aus der Luft mit grösster Begierde Feuchtigkeit anziehen, und damit zu einer zähen sauren Flüssigkeit zerfliessen. Sie ist geruchlos und besitzt einen stark sauren Geschmack.

Beim Erwärmen unter 100° C. schmilzt sie zu einem farblosen Liquidum und erleidet dabei eine Zersetzung in arsenige Säure, welche nach fortgesetztem Erhitzen fast rein zurückbleibt, in eine ölartige, stinkende, sehr giftige Flüssigkeit (kakodylsaures Kakodylchlorid), welche mit Wasser und Salzsäure in die Vorlage übergeht, und in gasförmig entweichendes Methylchlorür. Die nämliche Zersetzung findet statt, wenn man über trockene Kakodylsäure bei 100° bis 109° C. Chlorwasserstoffgas leitet. Wenn, wie anzunehmen ist, die Kakodylsäure sich in mehreren Verhältnissen mit Kakodylchlorid vereinigt und das bei obiger Zersetzung sich bildende ölartige Product die Zusammensetzung $2\,KdCl_2\,.\,3\,KdO_3$ hat, so lässt sich jene Zersetzung des kakodylsauren Kakodylsuperchlorids durch Erwärmen durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,\underbrace{[(C_2H_3)_2AsCl_3\,.\,2\,(C_2H_3)_2AsO_3 + 6\,HO]}_{\text{Kakodylsaures Kakodylsuperchlorid}} = AsO_3 + \underbrace{2\,C_2H_3Cl}_{\text{Methylchlorür}}$$
$$+ \underbrace{2\,(C_2H_3)_2AsCl_2\,.\,3\,(C_2H_3)_2AsO_3}_{\text{Kakodylsaures Kakodylchlorid}} + 12\,HO.$$

Ueber die von Bunsen Quecksilberoxyd-Kakodylsuperchlorid genannte Verbindung s. kakodylsaures Quecksilberchlorid unter Kakodylsäure (S. 278).

Kakodylcyanür, Cyanarsin. Formel: $(C_2H_3)_2\,As\,Cy = Kd\,Cy$. Das Kakodylcyanür entsteht durch Destillation von Kakodyloxyd mit concentrirter Cyanwasserstoffsäure, und geht mit Oxyd gemischt als eine ölartige Flüssigkeit über, die nach dem Erkalten krystallisirt; doch ist es schwer, sie durch Krystallisation von dem anhängenden Oxyd ganz zu befreien. Vortheilhafter und weniger gefahrvoll (wegen der ungemeinen Giftigkeit des Cyanürs) ist die Darstellung desselben durch Vermischen einer concentrirten Lösung von Cyanquecksilber mit Kakodyloxyd. Unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber entsteht hierbei neben dem Kakodylcyanür noch Kakodylsäure, und vielleicht kakodylsaures Kakodyloxyd, wovon ein wenig bei nachheriger Destillation mit dem Cyanür in die Vorlage übergeht. Letzteres

Digitized by Google

sammelt sich darin unter dem Wasser als eine gelbliche, ölartige Schicht an, welche nach einiger Zeit zu grossen, schön ausgebildeten prismatischen Krystallen fast ganz erstarrt, die oft weit bis in die darüber stehende Wasserschicht hineinragen. Zur weiteren Reinigung werden die Krystalle, nachdem man die Flüssigkeit hat ablaufen lassen, zwischen Fliesspapier gepresst, darauf wieder geschmolzen und über Aetzbaryt in einem kleinen mit Kohlensäure gefüllten Destillationsapparat, (wie Fig. 20, S. 261), bei hermetischem Verschluss rectificirt.

Um diese Substanz von den letzten Spuren fremder Beimengungen vollends zu befreien, bringt man sie, wieder geschmolzen, aus dem Recipientenschenkel in den kürzeren Schenkel eines zweiten zuvor mit Kohlensäure gefüllten ähnlichen Destillationsapparats, und lässt sie durch langsames Erkalten wieder krystallisiren. Wenn dann Zweidrittel derselben fest geworden ist, giesst man den flüssigen Theil in den längeren Schenkel, und wiederholt diese Operation mit dem jedesmaligen Rest so lange, bis die abgegossene Flüssigkeit beim Erstarren in dem längeren Schenkel keine gelbliche Farbe mehr zeigt.

Es ist wegen der Flüchtigkeit und ausserordentlichen Giftigkeit dieser Substanz nothwendig, alle jene Operationen im Freien vorzunehmen, und während dem durch ein langes Glasrohr zu respiriren, dessen Mündung den Dämpfen des Cyankakodyls unzugänglich ist.

Das auf die angegebene Weise gereinigte Kakodylcyanür ist über 33°C. ein ätherartiges, farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum, welches bei 32,5°C. zu einem Haufwerk grosser diamantglänzender Krystalle erstarrt, die sich, ähnlich den Eisblumen an den Fensterscheiben, an das Glas anlegen und im Aeusseren sehr der Osmiumsäure gleichen. Am schönsten und grössten erhält man die Krystalle durch freiwillige Sublimation der Substanz bei gewöhnlicher Temperatur in einer mit Wasser benetzten Glasröhre. Sie bilden wenig geschobene, vierseitige Prismen (oft von 4 bis 5 Linien Länge) mit kleinen Abstumpfungsflächen an den kleineren Seitenkanten, die an den Enden durch gegen die kleineren Seitenkanten gerichtete Zuschärfungen geschlossen sind.

Das Cyankakodyl ist im Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, siedet bei etwa 140°C., lässt sich entzünden und verbrennt mit einer röthlich blauen Flamme. Seine Dampfdichte beträgt 4,63 (berechnet 4,526), wonach 1 Vol. seines Dampfes $\frac{1}{2}$ Vol. Kakodylgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Cyangas ohne Condensation verbunden enthält.

Das Kakodylcyanür bewirkt in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eine weisse Fällung von Cyansilber, in Quecksilberchlorid-Lösung einen Niederschlag von Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd. Salpetersaures Quecksilberoxyd wird nicht dadurch gefällt, das Oxydulsalz aber reducirt. Eine mit Kali versetzte Mischung von einem Eisenoxydulsalz mit einer Lösung von Cyankakodyl giebt auf Zusatz der stärkeren Säuren Berlinerblau. Essigsäure bewirkt diese Veränderung nicht.

Wie bereits erwähnt, besitzt das Cyankakodyl in weit höherem Maasse als alle übrigen Kakodylverbindungen giftige Eigenschaften. Einige Gran davon, in der Luft eines Zimmers verbreitet, verursachen beim Einathmen ein plötzliches Einschlafen der Hände und Füsse, Schwindel, Betäubung und Bewusstlosigkeit.

Kakodylfluorür, $(C_2H_3)_2AsF = KdF$, ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von unerträglich widrigem, stechendem Geruch, welche durch Destillation von Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd

Digitized by Google

mit sehr concentrirter Fluorwasserstoffsäure erhalten wird. Sie greift die Glasgefässe an und wird durch Wasser nach und nach zersetzt.

Kakodylsuperfluorid, kakodylsaures, $2 KdF_3 . KdO_3 + 3 HO$, wird durch Auflösung der Kakodylsäure in concentrirter Fluorwasserstoffsäure und Abdampfen im Wasserbade erhalten, worauf beim Erkalten der Lösung die Verbindung in schön ausgebildeten prismatischen Krystallen anschiesst, welche man durch Pressen zwischen Fliesspapier und Trocknen im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure reinigt. Sie ist geruchlos, in Wasser und Alkohol leicht löslich und zerfliesst an der Luft zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit. Beim Erhitzen schmilzt sie, es entweichen Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure und alkarsinartig riechende Producte; zuletzt verbrennt sie mit fahler Arsenikflamme und hinterlässt eine leicht verbrennliche Kohle. — Selbst die getrockneten Krystalle greifen das Glas so stark an, dass man sie in Blei- oder Platingefässen aufbewahren muss.

Kakodylsuperfluorid für sich ist nicht dargestellt.

Kakodyljodür, Jodarsin. Formel: $(C_2 H_3)_2 As I = Kd I$. Diese Verbindung entsteht durch Destillation von Kakodyloxyd mit concentrirter Jodwasserstoffsäure; sie geht mit den Wasserdämpfen als gelbliches ölartiges Liquidum über, aus dem sich eine feste gelbe Substanz beim raschen Erkalten in Krusten, bei langsamer Abkühlung in durchsichtigen, rhomboïdalen Tafeln absetzt. Man umgiebt die Vorlage mit einer Kältemischung, giesst darauf das noch flüssige Jodür von dem erstarrten krystallinischen Stoffe ab, und destillirt dasselbe noch einmal mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. Das Destillat wird alsdann in einem mit Kohlensäure gefüllten, hermetisch verschlossenen Gefäss durch Aetzkalk und Chlorcalcium von der beigemengten Jodwasserstoffsäure und Wasser befreit, und zuletzt in einer zweischenkligen, gleichfalls Kohlensäure enthaltenden, hermetisch verschlossenen Röhre destillirt, bis höchstens zwei Drittel übergegangen sind.

Das gereinigte Kakodyljodür ist ein dünnflüssiges, gelbliches Liquidum von Ekel erregendem, durchdringendem, dem Chlorkakodyl ähnlichem Geruche, in Aether und Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich, schwerer als dieses, selbst schwerer als Chlorcalcium (geschmolzenes?); Aetzkalk sinkt darin zu Boden. Es ist bei — 10° C. noch flüssig, siedet weit über 100° C., lässt sich aber mit Wasserdämpfen leicht überdestilliren. Sein Dampf ist gelblich gefärbt, gleich dem der unterchlorigen Säure. An der Luft raucht es nicht, nimmt jedoch Sauerstoff daraus auf und setzt nach einiger Zeit schöne prismatische Krystalle ab, wahrscheinlich von Kakodylsäure. Es brennt mit hell leuchtender russender Flamme unter Ausgabe von Joddämpfen. Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es, und machen ebenfalls Jod frei. Auch Quecksilber entzieht ihm beim Erhitzen das Jod unter Bildung von Jodquecksilber. Mit einer Sublimatlösung erzeugt es gleich dem Oxyd Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd.

Basisches Kakodyljodür, $3 Kd I . KdO$, bildet sich gleichzeitig mit dem Jodür bei der Destillation von Kakodyloxyd mit Jodwasserstoffsäure und macht den in der Vorlage aus dem Jodür beim Erkalten in gelben krystallinischen Krusten sich absetzenden Stoff aus, welchen man durch Auspressen zwischen Fliesspapier unter luftfreiem Wasser und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol reinigt, aus dem es beim Erkalten in schönen Krystallen anschiesst, worauf man durch

Digitized by Google

abermaliges Auspressen unter Wasser den anhängenden Alkohol entfernt. Es wird darauf durch geschmolzenes Chlorcalcium bei Abschluss der Luft getrocknet und in einer zweischenkligen mit Kohlensäure gefüllten, hermetisch verschlossenen Röhre zur Hälfte abdestillirt. Das Destillat krystallisirt in durchsichtigen rhombischen Tafeln, die weit unter 100° C. schmelzen, an der Luft weisse Nebel ausstossen und mit so grosser Begierde Sauerstoff daraus aufnehmen, dass die dadurch bewirkte Wärmeentwickelung sogar eine Entzündung zur Folge haben kann. Wie schon erwähnt, ist es im Wasser unlöslich, in Alkohol, besonders in heissem, löslich, und lässt sich sowohl mit Wasser, wie für sich unverändert destilliren. Entzündet verbrennt es mit russender Flamme und Entbindung von Joddämpfen.

Das basische Jodkakodyl entsteht auch durch directe Vereinigung von Jodkakodyl mit Kakodyloxyd, die sich im wasserfreien Zustande ohne sichtbare Veränderung in allen Verhältnissen mischen. Wenige Tropfen Wasser machen die Mischung zu einer Krystallmasse erstarren, welche alle Eigenschaften der basischen Verbindung besitzt.

Verbindungen des Kakodyls mit Sauerstoff.

Man kennt zwei Verbindungen des Kakodyls mit Sauerstoff; das Kakodyloxyd $(C_2H_3)_2AsO$ und die Kakodylsäure $(C_2H_3)_2AsO_3 . HO$, welche beide mannigfaltige weitere Verbindungen bilden.

Kakodyloxyd, Alkarsin, Cadet's rauchende Flüssigkeit. — Von Cadet 1760 entdeckt, von Bunsen analysirt und genauer untersucht. — Formel: $C_4H_6AsO = (C_2H_3)_2AsO = KdO$.

Das Kakodyloxyd ist der Hauptbestandtheil der bekannten rauchenden, stinkenden Flüssigkeit, welche durch Destillation von arseniger Säure mit essigsaurem Kali erhalten wird. Die Selbstentzündlichkeit dieser Substanz und die Giftigkeit der mit ihr übergehenden gasförmigen Producte erfordert bei ihrer Darstellung einige Vorsicht, weshalb das dabei zu beobachtende Verfahren hier etwas genauer beschrieben werden soll.

Eine geräumige Retorte von Glas wird mit einer innigen Mischung von gleichen Theilen (je ein Kilogramm) arseniger Säure und trockenem essigsauren Kali gefüllt, und in einem Sandbade über allmälig verstärktem Feuer erhitzt. Der Hals der Retorte ist durch eine möglichst weite kurze Glasröhre vermittelst luftdicht schliessender Körke mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden, dessen unteres abwärts gebogenes Ende in den Hals einer doppelt tubulirten Woulff'schen Flasche ebenfalls luftdicht einmündet, auf deren Boden sich eine Schicht Wasser befindet. In den anderen Tubulus ist mit einem Korke eine weite lange Röhre eingesetzt, welche dazu bestimmt ist, die bei der Destillation sich entwickelnden, stinkenden, gasförmigen Producte fortzuleiten. Um sich derselben zu entledigen, und sich vor ihren giftigen Wirkungen möglichst zu bewahren, führt man das äusserste Ende dieser Gasleitungsröhre am zweckmässigsten unter den Rost eines gutziehenden, mit glühenden Kohlen gefüllten Ofens. Die ganze Operation muss nothwendig im Freien vorgenommen und die Vorlage nebst Kühlapparat durch oft erneutes, kaltes Wasser beständig möglichst kalt erhalten werden. Die vom Beginn der Destillation bis zu Ende sich entwickelnden Gase, ein Gemenge von Kohlensäure, Grubengas und ölbildendem Gas — sie enthalten kein Arsenikwasserstoffgas —, womit

sich sogleich der ganze Apparat füllt, verhindern die Entzündung de übergehenden Kakodyloxyds durch die in der Retorte und dem Kühl apparate anfangs eingeschlossene Luft. Mit dem Kakodyloxyd verflüch tigt sich namentlich gegen das Ende der Destillation eine nicht unbe trächtliche Menge schwarzes metallisches Arsen, welches zum grösste Theile schon in dem Halse der Retorte und dem Kühlrohr sich absetz zum Theil aber mit in die Vorlage fortgerissen wird und den Bode derselben als eine schwarze Schicht bedeckt. Ueber dieser samme sich unreines Kakodyloxyd als ein braunes ölartiges Liquidum a welches von einer sauren wässerigen Flüssigkeit bedeckt ist, ein Auflösung von Essigsäure, Aceton und in Essigsäure gelöstem Kakody oxyd. Gegen Ende der Operation fängt die Retorte in Folge der Ei wirkung des darin zurückbleibenden kohlensauren Kalis an zu schme zen. Erst nachdem der ganze Apparat erkaltet ist, wird die Vorlag entfernt. Man befreit die untere Kakodylschicht von der darüber st henden sauren Flüssigkeit, indem man letztere behutsam abgiesst – dieselbe eignet sich durch ihren nicht unbeträchtlichen Gehalt an au gelöstem essigsauren Kakodyloxyd noch sehr gut zur Darstellung d Kakodylsulfürs (s. d.) —, und bringt sie darauf, möglichst frei vo Arsen, in ein zweites geräumiges, luftfreies Wasser enthaltendes, äh liches Gefäss. Dies kann wegen ihrer grossen Selbstentzündlichke nicht gut durch unmittelbares Uebergiessen wie gewöhnlich geschehe lässt sich aber leicht dadurch bewerkstelligen, dass man auf den eine Tubulus der Woulff'schen Flasche eine am Ende zu einer Spitze au gezogene, daselbst zugeschmolzene Glasröhre setzt, deren Oeffnun nicht weiter hineinreicht als der sie umschliessende Kork, durch de anderen Tubulus eine zweite, an beiden Enden offene Glasröhre m einem Korke luftdicht einsetzt, welche so tief in die Flasche hinabgeh dass sie beim Umkehren derselben über der Flüssigkeit mündet, wob man nur Sorge zu tragen hat, dass nichts von dem Kakodyloxyd i dieser Röhre hinabfliesst. Um nun letzteres auszugiessen, ohne da es mit der Luft in Berührung kommt, braucht man nur die Flasch behutsam umzukehren und die verschlossene Spitze der ersteren Röh dicht über dem Gefäss, in welches man einfüllen will, zu öffnen un sogleich unter die darin befindliche Flüssigkeitsschicht zu bringen, w rauf es in dem Maasse langsam ausfliesst, als Luft durch die zwei Röhre in die Flasche nachdringt. Das auf diese Weise in eine ander mit gleicher Vorrichtung versehenen Woulff'schen Flasche eingebrach unreine Oel wird darin wiederholt mit erneuten Antheilen frische Wassers, und zuletzt zur völligen Entfernung der noch beigemengte Essigsäure und arsenigen Säure mit einer Lösung von kohlensaure Kali geschüttelt, mit der man es schliesslich auf gleiche Weise, wie z vor, in eine tubulirte Retorte bringt. Diese ist mit dem Rohr ein guten Kühlapparates luftdicht verbunden, dessen anderes Ende in ei ein wenig luftfreies Wasser enthaltende Vorlage mündet. Nachde darauf der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, wird das Kak dyloxyd überdestillirt, wobei man den abwärts gebogenen Schenkel d Kühlröhre am besten bis unter die Oberfläche des in der Vorlage b findlichen Wassers bringt.

Man erhält auf diese Weise ein klares farbloses Destillat, welch gewöhnlich in Folge einer langsamen Oxydation durch Zutritt der Lu die auch bei dem beschriebenen Verfahren nie ganz abzuhalten i

Digitized by Google

noch mit ein wenig Kakodylsäure verunreinigt ist. Um es von dieser und dem Wasser zu befreien, bedient man sich am zweckmässigsten des S. 261, Fig. 20, abgebildeten, zuvor mit Kohlensäure gefüllten Destillationsapparates, in dessen eine, Stücke von Aetzbaryt enthaltende Kugel man das Kakodyloxyd auf die am obigen Orte beschriebene Weise auffängt, worauf man ihn an beiden Enden hermetisch verschliesst. Wenn es von dem Baryt vollständig entwässert ist, wird es in die gut abgekühlte andere Kugel überdestillirt.

Die Bildung des Kakodyloxyds aus arseniger Säure und essigsaurem Kali wird aus folgender Gleichung deutlich:

$$\underbrace{2[KO.C_2(C_2H_3)O_3]}_{\text{Essigsaures Kali}} + AsO_3 = \underbrace{(C_2H_3)_2AsO}_{\text{Kakodyloxyd}} + 2KO.C_2O_4 + C_2O_4.$$

Das gereinigte Kakodyloxyd besitzt folgende Eigenschaften: Es ist bei gewöhnlicher Temperatur eine in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche, daraus durch Wasser wieder fällbare wasserhelle Flüssigkeit von stark lichtbrechender Kraft, ausgezeichnet durch ihren eigenthümlichen furchtbaren, lange haftenden Geruch, der heftig zu Thränen reizt, und durch ihre grosse Selbstentzündlichkeit an der Luft. Jeder Tropfen desselben verbrennt beim Ausgiessen, noch ehe er den Rand des Glases verlässt, mit leuchtender weisser Flamme, woraus sich an kältere Gegenstände ein starker schwarzer Metallspiegel von Arsenik absetzt. Eingeathmet bewirkt sein Dampf schon in geringer Menge Uebelkeit und Beklemmung der Brust, bei Manchen sogar Erbrechen, ohne indess auf die Gesundheit anhaltend nachtheilig zu wirken. Auf die Haut gebracht, ohne dass es sich entzündet, z. B. unter einer Wasserschicht, verursacht es heftiges Jucken; darauf entflammt, erzeugt es gefährliche Brandwunden. — Es erstarrt bei — 25° C. und bildet dann seidenglänzende Krystallschuppen, siedet ungefähr bei 150° C. Das specif. Gewicht der Flüssigkeit beträgt 1,462 bei 15° C., seine Dampfdichte (bei einer Condensation auf 4 Volume = 7,810 berechnet) gefunden = 7,555. Bei zur Selbstentzündung unzureichendem Luftzutritt raucht es stark. Eine Flasche, auf deren Boden sich unter Wasser eine Kakodyloxydschicht befindet, füllt sich beim Oeffnen augenblicklich mit dichten weissen Nebeln. Eine längere Zeit unter einer Wasserschicht der Luft ausgesetzt, verschwindet es nach und nach und verwandelt sich durch Aufnahme des Sauerstoffs aus der Luft in Kakodylsäure und kakodylsaures Kakodyloxyd, die sich nachher im Wasser aufgelöst befinden. — Das Kakodyloxyd entzündet sich ebenfalls im Chlorgas und verbrennt mit gelber russender Flamme unter Bildung von Arsenchlorid und Salzsäure. Auch mit Brom erhitzt es sich leicht bis zur Entzündung unter Fällung brauner Flocken. Jod löst sich darin zu einer farblosen Flüssigkeit, woraus sich ein weisser krystallinischer Körper absetzt, eben so Phosphor zu einem opalisirenden Liquidum, Schwefel in fast allen Verhältnissen zu einer rothen Flüssigkeit, und krystallisirt beim Erkalten wieder unverändert aus. — Mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure verbindet es sich direct zu eigenthümlichen, weiter unten beschriebenen salzartigen Verbindungen. Rauchende Salpetersäure bewirkt momentan eine Entzündung und heftige Explosion. — Das Kakodyloxyd reducirt leicht das Quecksilberoxyd unter Bildung von Kakodylsäure, gleichfalls Quecksilbercyanid, wobei sich neben Kakodylsäure noch Cyankakodyl erzeugt. — Kalium wirkt in der Kälte wenig darauf

Digitized by Google

Es ist geruchlos, doch bringt ein Stäubchen davon, in die Nase gelangt die Empfindung eines lange anhaltenden unerträglichen Geruches her vor; es besitzt einen ekelhaft metallischen Geschmack und erregt i kleinerer Menge Uebelkeit, in grösserer Menge wirkt es ausserordent lich giftig. Es ist in kaltem, leichter noch in heissem Alkohol löslich von kaltem Wasser von 18° C. bedarf es 476 Thl., von heissem nu 29 Thl. zur Auflösung. — Beim Erhitzen an der Luft verflüchtigt sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; in verschlossenen Gefässe geglüht, sublimirt ein Gemenge von Sublimat, Calomel und Erytrarsi während stinkende Dämpfe entweichen und eine lockere poröse Kohl zurückbleibt, die an der Luft unter Verbreitung eines Arsenikgeruch leicht vollkommen verbrennt. — Die wässerige Lösung erleidet bei Kochen (besonders bei Gegenwart von freiem Quecksilberchlorid) ein Zersetzung, wobei Quecksilberchlorür, welches sich ausscheidet, ferne mit den Wasserdämpfen entweichendes Kakodylchlorür und Kakody säure, wahrscheinlich auch freies, nebst dieser in der Flüssigkeit gelö bleibendes Quecksilberchlorid entstehen, etwa nach folgender Gle chung:

$$3(KdO.2HgCl) + HO = 2KdCl + 2Hg_2Cl + HO.KdO_3 + 2HgC$$

Wird eine verdünnte Lösung dieser Verbindung mit wenig Kal lauge versetzt, so scheidet sich anfangs gelbes Quecksilberoxyd a welches sich nach wenigen Augenblicken, dadurch dass es auf d gleichzeitig frei gewordene Kakodyloxyd oxydirend wirkt, mit dem u zersetzt gebliebenen Quecksilberchlorid in Chlorür verwandelt. Na Zusatz von mehr Kalilauge scheidet sich dann Quecksilberoxydul a welches von dem abermals frei gewordenen Kakodyloxyd theilweise z Metall reducirt wird. Hieraus geht hervor, dass die Verbindung nicht, w die Formel $Hg_2O.KdCl_2$ voraussetzen würde, Quecksilberoxydul enthä sondern aus $KdO.2HgCl$ besteht. — Salzsäure verwandelt die Su stanz in Quecksilberchlorid und Kakodylchlorür, welches auf diese Wege am reinsten erhalten wird. — Concentrirte Jodwasserstoffsäu scheidet augenblicklich rothes Quecksilberjodid und Kakodyljodür a welches sich in überschüssiger Jodwasserstoffsäure auflöst und bei d Destillation in ölartigen Tropfen übergeht, während jodwasserstoffsaur Quecksilberchlorid in der Retorte zurückbleibt. Ein ähnliches Verha ten zeigen die übrigen Wasserstoffsäuren. — Goldchlorid und leic reducirbare Metalloxyde wirken auf die Verbindung eben so, wie a freies Kakodyloxyd, sie erzeugen damit freies Quecksilberchlorid u Kakodylsäure. — Durch Kochen mit phosphoriger Säure, Zinn, Queck silber oder anderen das Sublimat reducirenden Substanzen wird sie i Quecksilberchlorür und Kakodylchlorür verwandelt.

Parakakodyloxyd: C_4H_6AsO. Mit diesem Namen belegt Bu sen eine Substanz, welche dieselbe Zusammensetzung wie das Kak dyloxyd besitzt, und sich in ihren Eigenschaften nur darin von jene unterscheidet, dass es an der Luft nicht raucht, noch selbstentzündlic ist, und dass es, mit Cyanquecksilber vermischt, nicht, wie jenes, Cya kakodyl giebt, sondern einen braunen, pulverigen, dem Paracyan ähnl chen, nach getrockneten Morcheln riechenden Niederschlag erzeug Im Uebrigen stimmen ihre Eigenschaften ganz mit denen des Kakody oxyds überein.

Diese Substanz entsteht durch Destillation einer Auflösung vo kakodylsaurem Kakodyloxyd (S. 279) in Wasser, und geht, sobald d

Temperatur der Flüssigkeit auf 120° C. gestiegen ist, in die Vorlage als ölartiges, in Wasser schwer lösliches Liquidum über, welches ganz den Geruch des Kakodyloxyds besitzt, aber an der Luft nicht raucht, und sich mit dem Sauerstoff derselben viel schwieriger, ohne merkliche Wärmeentwickelung, zu Kakodylsäure verbindet.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Parakakodyloxyd das wirkliche Oxyd ist, und dass das Kakodyloxyd Bunsen's seine Eigenschaft, an der Luft zu rauchen und sich zu entzünden, einer Beimengung von Kakodyl verdankt. Als Hauptgrund gegen diese Ansicht, welche Bunsen anfangs anzunehmen geneigt war, führt er das verschiedene Verhalten beider Stoffe gegen Cyanquecksilber an. Es ist jedoch wohl möglich, dass dieses eben in jener Beimengung von Kakodyl begründet ist.

Kakodylsäure, Alkargen. Höchste Oxydationsstufe des Kakodyls. Formel: $HO.(C_2H_3)_2AsO_3 = HO.KdO_3$.

Diese Säure wird am leichtesten durch Oxydation des Kakodyloxyds vermittelst Quecksilberoxyd erhalten. Man trägt in rohes, unter Wasser befindliches Kakodyloxyd rothes Quecksilberoxyd in kleinen Portionen mit der Vorsicht ein, dass die sich dabei stark erhitzende, von Aussen gut abgekühlte Flüssigkeit nicht ins Sieden geräth. Während sich metallisches Quecksilber auf dem Boden des Gefässes ansammelt, nimmt die sich oxydirende Kakodyloxydschicht immer mehr ab, bis zuletzt auch der Geruch desselben verschwindet. Die Flüssigkeit reagirt nun sauer und enthält freie Kakodylsäure mit kakodylsaurem Quecksilberoxyd. Um letzteres Salz zu zersetzen, trägt man in die vom Quecksilber abgegossene Lösung so lange neue Portionen Kakodyloxyd, bis sie beim Erhitzen kein Quecksilber mehr ausscheidet und schwach kakodylartig riecht. Sie wird alsdann filtrirt, abgedampft und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Schon die erste Krystallisation liefert gewöhnlich ein ganz reines Product. Jener Oxydationsprocess wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$\underbrace{(C_2H_3)_2AsO}_{\text{Kakodyloxyd}} + HO + 2HgO = \underbrace{HO.(C_2H_3)_2AsO_3}_{\text{Kakodylsäure}} + 2Hg.$$

Die Kakodylsäure bildet sich gleichfalls durch langsame Oxydation des Kakodyls und Kakodyloxyds auf Kosten der atmosphärischen Luft, und findet sich daher in nicht unbeträchtlicher Menge in der Wasserschicht, welche das rohe Kakodyloxyd bedeckt, wenn dieselbe der Luft ausgesetzt gewesen ist. Indessen eignet sich dieser Oxydationsprocess nicht zur Darstellung der Säure, weil sich nicht gleich die freie Säure, sondern eine chemische Verbindung derselben mit Kakodyloxyd bildet, welche sich nur schwierig und nie ganz vollständig weiter oxydiren lässt (s. kakodylsaures Kakodyloxyd S. 279). Auch Einfach-Schwefelkakodyl verwandelt sich an der Luft in eine weisse, Kakodylsäure und Kakodylsulfid enthaltende Salzmasse, woraus Aether letzteres unter Zurücklassung der reinen Säure auszieht.

Die Kakodylsäure schiesst aus der alkoholischen Auflösung in grossen wasserhellen, wohl ausgebildeten Krystallen (geschobene vierseitige Säulen mit ungleicher, gegen die Seitenflächen schräg eingesetzter Zuschärfung) an, die sich an trockener Luft unverändert erhalten, in feuchter Luft schnell zerfliessen. Sie ist geruchlos, reagirt und schmeckt schwach sauer, und wird von Wasser und wasserhaltigem Al-

kohol leicht gelöst. In wasserfreiem Alkohol ist sie nur in sehr geringer Menge, in Aether gar nicht löslich. Sie lässt sich ohne Zersetzung und ohne Wasser auszugeben bis 200° C. erhitzen, und schmilzt bei dieser Temperatur zu einer ölartigen Flüssigkeit, die erst bei 90° C. wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. In noch höherer Temperatur wird sie unter Entbindung stinkender, flüchtiger arsenikhaltiger Producte und Bildung von arseniger Säure zerlegt.

Ungeachtet ihres grossen Arsengehalts, welcher über 54 Procent beträgt, ist sie durchaus ohne giftige Wirkungen auf den thierischen Organismus, was um so auffallender ist, da sie Arsen und Sauerstoff gerade in dem Verhältniss enthält wie die arsenige Säure und noch dazu eine viel grössere Löslichkeit im Wasser als diese besitzt.

Die Kakodylsäure zeichnet sich ferner durch ihre grosse Beständigkeit aus, welche sie namentlich den stärksten oxydirenden Mitteln gegenüber behauptet. Rauchende Salpetersäure, Salpetersalzsäure, selbst ein Gemenge von Schwefelsäure und chromsaurem Kali verändern sie nicht. Chromsäure bewirkt erst dann, wenn man sie im trockenen Zustande mit der Kakodylsäure erhitzt, eine mit Feuererscheinung und heftiger Explosion begleitete vollständige Zersetzung. — Schweflige Säure, Oxalsäure, schwefelsaures Eisenoxydul, wie überhaupt die schwächeren Reductionsmittel sind ohne Einwirkung auf dieselbe. Phosphorige Säure, mit einer Lösung von Kakodylsäure erhitzt, bewirkt sogleich eine Reduction unter Entbindung der Dämpfe von Kakodyloxyd. Eine gleiche Desoxydation bringt metallisches Zink hervor, wenn es mit wässeriger Kakodylsäure gekocht wird, wobei kakodylsaures Zinkoxyd und Kakodyloxyd entstehen. Eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür bewirkt momentan eine Reduction der Kakodylsäure zu Kakodylchlorür. — Die trockene Säure zersetzt sich ferner mit wasserfreiem Jodwasserstoffgas unter starker Erhitzung in Wasser, Kakodyljodür und freies Jod, welches sich im letzteren auflöst und dann eine weitere Zersetzung desselben bewirkt. Auf ähnliche Weise verhält sich Bromwasserstoff. Schwefelwasserstoffgas verwandelt sie durch Austausch des Sauerstoffs gegen Schwefel in Kakodylsulfid-Kakodyl, $Kd\,S\,.\,Kd\,S$ ($= Kd\,S_2$ Kakodylsulfid, Bunsen) unter Bildung von Wasser und gleichzeitiger Fällung von Schwefel. Mit Chlorwasserstoffsäuregas verbindet sie sich ebenfalls unter Wärmeentwickelung zu einer in grossen strahligen Krystallen anschiessenden Verbindung von kakodylsaurem Kakodylsuperchlorid. Ueber das Verhalten der Kakodylsäure gegen concentrirte Lösungen von Chlor-, Brom- und Fluorwasserstoffsäure s. Kakodylsuperchlorid, -bromid, -fluorid.

Ausser dem unter Kakodylchlorid (S. 264) beschriebenen Kakodylsäure-Kakodylchlorid existirt noch eine Verbindung der Säure mit Quecksilberchlorid, das

Kakodylsäure-Quecksilberchlorid, $2\,Hg\,Cl\,.\,Kd\,O_3$, welches beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylsäure und Quecksilberchlorid in perlmutterglänzenden Schüppchen niederfällt, die sich unter der Flüssigkeit nach einiger Zeit oder beim Umkrystallisiren aus Alkohol in feine weisse Nadeln verwandeln. Es ist geruchlos, in Wasser in fast allen Verhältnissen löslich, in Alkohol schwer löslich. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche in höherer Temperatur in stinkende arsenikhaltige Producte, Chlorwasserstoffsäure und Quecksilberchlorür zerfällt. Bei der Verbrennung mit chrom-

Digitized by Google

saurem Bleioxyd sammelt sich alles Quecksilber als Metall in dem aus dem Verbrennungsofen etwas weiter wie gewöhnlich hervorragenden vorderen Theil der Verbrennungsröhre an, und kann auf diese Weise zugleich mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff leicht bestimmt werden [1]).

Kakodylsaure Salze. Die Kakodylsäure verbindet sich mit den Basen, unter Verlust ihres basischen Wasseratoms, zu eigenthümlichen Salzen, welche sämmtlich in Wasser leicht löslich sind, und die zum Theil aus Alkohol krystallisirt erhalten werden können. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff werden die meisten kakodylsauren Salze in die entsprechenden Kakodylsulfid-Metalle verwandelt (S. 283). In höherer Temperatur erleiden sie eine ähnliche Zersetzung wie die freie Säure, die Metallsalze mit Hinterlassung von kohlensauren und arsenigsauren Salzen.

Kakodylsaures Kakodyloxyd (Hydrarsin), $KdO.KdO_3$. Das Kakodyloxyd verwandelt sich durch langsame Oxydation an der Luft in eine zähe syrupartige Flüssigkeit, welche sich leicht in Wasser löst und, nach Bunsen, eine salzartige Verbindung von Kakodylsäure mit Kakodyloxyd ist. Diese sind darin nur lose gebunden, denn schon durch blosse Verdünnung mit viel Wasser zerfällt die Verbindung in Parakakodyloxyd (s. S. 276), welches sich als ölartige Flüssigkeit aussondert, und in aufgelöste Kakodylsäure, die jedoch noch eine nicht unbeträchtliche Menge Oxyd enthält. Eine gleiche Zersetzung erleidet die concentrirte wässerige Lösung des kakodylsauren Kakodyloxyds durch Destillation. Wenn der Siedepunkt 120° C. erreicht hat, so geht Parakakodyloxyd über, und noch ehe derselbe bis auf 135° C. gestiegen ist, hat man fast reine Kakodylsäure, in der Regel mit etwas arseniger Säure gemengt, im Rückstande. Es ist schwer, jene zähe Flüssigkeit höher zu oxydiren; selbst wenn man bei einer Temperatur von 60° bis 70° C. Tage lang reines Sauerstoffgas hindurchleitet, enthält die gebildete Kakodylsäure immer noch von dem Oxyd beigemengt. — Die obige Verbindung lässt sich auch als eine besondere, zwischen dem Kakodyloxyd und der Kakodylsäure liegende Oxydationsstufe als Kakodylbioxyd ($2\,KdO_2 = KdO.KdO_3$) betrachten, dem Kakodylchlorid, $Kd\,Cl_2$, entsprechend. Es ist unentschieden, welche von beiden Ansichten die richtige sei.

Kakodylsaures Kali ist ein an der Luft zerfliessliches, beim Abdampfen der wässerigen Lösungen in concentrisch strahligen, dem Wawellit ähnlichen Krystallgruppen anschiessendes Salz. — Das Natronsalz ist demselben sehr ähnlich, jedoch weniger zerfliesslich.

Kakodylsaures Kupferoxyd ist nicht für sich dargestellt. Ein saures kakodylsaures Kupferoxyd, in Verbindung mit Kupferchlorid, $2(CuO.2KdO_3) + 7\,Cu\,Cl$, fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylsäure und Kupferchlorid als ein schleimiger grüner Niederschlag zu Boden; beim Kochen mit der darüber stehenden Flüssigkeit wird er körnig und nimmt eine grünlich gelbe Farbe an. Er lässt sich leicht und vollständig mit Alkohol auswaschen, ist im

[1]) Der von Bunsen gefundenen procentischen Zusammensetzung ($C = 5,9$, $H = 1,8$, $Hg = 48,0$, $Cl = 20,5$) kommt die obige Formel, welche 6,0 Proc. C, 1,5 H, 50,0 Hg und 17,7 Cl verlangt, am nächsten. Die von Bunsen aus der gefundenen Zusammensetzung abgeleitete Formel $2\,HgO.Kd\,Cl_3 + HO$ (Quecksilberoxyd-Kakodylsuperchlorid), ist aus einem Rechnungsfehler hervorgegangen.

Digitized by Google

Wasser leicht löslich, kann aber nicht daraus krystallisirt erhalten werden. Beim Erhitzen der trockenen Verbindungen entweichen kakodylartig riechende Dämpfe, die sich an der Luft entzünden; Chlorkupfer mit arsenigsaurem Kupferoxyd, metallischem Arsenik und Kohle gemengt, bleibt zurück.

Kakodylsaures Quecksilberoxyd entsteht durch Auflösen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in concentrirter Kakodylsäurelösung. Beim freiwilligen Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure scheiden sich weisse zarte, wollig gruppirte Nadeln aus, welche mit Wasser oder Alkohol übergossen, unter Abscheidung von Quecksilberoxyd, gelb werden. Die leichte Veränderlichkeit dieses Salzes in verschiedene basische und saure Verbindungen machen die Reindarstellung einer bestimmten Verbindung unmöglich, selbst jene nadelförmigen Krystalle sind keine einfache Substanz. Beim Erhitzen derselben verflüchtigt sich metallisches Quecksilber mit einem Gemenge stinkender arsenikalischer Producte. — Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylsäure und Quecksilberchlorid entsteht eine andere beständigere Verbindung, das S. 278 beschriebene Kakodylsäure-Quecksilberchlorid.

Kakodylsaures Silberoxyd, neutrales, $AgO . KdO_3$. Wird eine wässerige Lösung der Kakodylsäure mit einem Ueberschuss von reinem Silberoxyd zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissem Alkohol behandelt, so schiesst das Salz beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung in langen, äusserst zarten, gewöhnlich concentrisch gruppirten, geruchlosen Nadeln an, welche am Lichte geschwärzt werden und sich im Wasser in allen Verhältnissen lösen. Das trockene Salz verträgt eine Temperatur von 100° C., ohne sich zu zersetzen; bei einer wenige Grade höheren Temperatur zerlegt es sich unter Entwickelung flüchtiger stinkender Producte und Hinterlassung von reinem arsenfreien Silber. — Ein Doppelsalz von kakodylsaurem Silberoxyd mit salpetersaurem Silberoxyd, $AgO . KdO_3 + AgO . NO_5$, scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylsäure und salpetersaurem Silberoxyd in grossen nadelförmigen Krystallen ab, die sich nach wenigen Augenblicken unter der Flüssigkeit in perlmutterglänzende Schüppchen von obiger Zusammensetzung verwandeln. Diese Verbindung besitzt eine geringe Beständigkeit und muss daher durch Decantation möglichst rasch ausgewaschen und bei Ausschluss des Lichtes über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie ist im Wasser leicht, im absoluten Alkohol dagegen schwer löslich. Am Lichte färbt sie sich schnell dunkelbraun, dieselbe Veränderung erleidet sie beim Kochen mit Wasser, oder durch Erhitzen im trockenen Zustande bis 100° C. Bei 210° C. verpufft sie gleich dem oxalsauren Silberoxyd.

Saures kakodylsaures Silberoxyd, $AgO . KdO_3 + 2(HO . KdO_3)$, wird erhalten, wenn man kohlensaures Silberoxyd im Ueberschuss mehrere Tage lang mit einer wässerigen Lösung von Kakodylsäure in der Wärme digerirt, die Lösung zur Trockne verdampft und die zurückbleibende Salzmasse mit Wasser auszieht. Es gleicht im Aeusseren dem neutralen Salze, doch ist es schwieriger, in undeutlichen Nadeln, krystallisirbar. Das bei 100° C. getrocknete Salz besitzt die obige Zusammensetzung.

Digitized by Google

Verbindungen des Kakodyls mit Selen und Schwefel.

Das Kakodyl bildet mit Schwefel und Selen Verbindungen, welche den Verbindungen des Kakodyls mit Sauerstoff entsprechend zusammengesetzt sind, doch kennt man nur die dem Kakodyloxyd analogen Verbindungen im freien Zustand genauer.

Kakodylseleniet, Kakodylselenür (Bunsen). Formel: $(C_2H_3)_2AsSe = KdSe$.

Es entsteht wie die Schwefelverbindung, durch wiederholte Destillation von reinem Kakodylchlorür mit einer wässerigen Lösung von Selennatrium, und wird auf dieselbe Weise, wie jenes gereinigt. Es bildet alsdann eine durchsichtige, gelbliche Flüssigkeit, von höchst widrigem, penetrantem Geruch, der an den der Schwefelverbindung erinnert, es ist wie diese unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es gehört zu den schwerflüchtigsten Kakodylverbindungen, lässt sich aber sowohl für sich, wie mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung destilliren. Der Luft ausgesetzt, absorbirt es Sauerstoff und sondert nach einiger Zeit farblose Krystalle aus. Entzündet, verbrennt es mit schöner blauer Flamme und verbreitet dabei den bekannten, starken Selengeruch. — Von Salpetersäure und von heisser Schwefelsäure wird es leicht oxydirt, von letzterer unter Bildung von schwefliger Säure und Abscheidung von rothem pulverförmigen Selen. — Metallsalze werden dadurch als Selenmetalle gefällt, während andererseits ein auflösliches Kakodyloxydsalz entsteht. Sublimatlösung erzeugt anfangs eine schwarze Fällung von Selenquecksilber, später bei einem Ueberschuss des Fällungsmittels einen weissen Niederschlag von Kakodyloxyd-Quecksilberchlorid, welches durch kochendes Wasser ausgezogen werden kann.

Kakodylsulfür (Bunsen), Kakodylsulfuret. Formel: $(C_2H_3)_2AsS = KdS$.

Diese dem Oxyd entsprechende Schwefelverbindung des Kakodyls wird am besten durch Destillation von Kakodylchlorür mit einer Auflösung von Bariumsulfhydrat erhalten (nicht Schwefelbarium, weil das Chlorkakodyl gewöhnlich noch Oxyd beigemengt enthält, welches nicht durch Schwefelbarium, aber durch das Sulfhydrat in Kakodylsulfuret umgewandelt wird). Beim Erwärmen entweicht Schwefelwasserstoff unter Aufschäumen, und zuletzt geht das Kakodylsulfür mit den Wasserdämpfen über. In der Retorte bleibt Chlorbarium, gewöhnlich mit einer geringen Menge einer stinkenden, zähen Masse zurück, welche aus Schwefel und Kakodylsulfid-Kakodyl besteht und von einem Gehalt des Bariumsulfhydrats an Zweifach-Schwefelbarium und unterschwefligsaurem Baryt herrührt. Schwefeleisen, welches im Bariumsulfhydrat enthalten ist, ertheilt dem Kakodylsulfür eine blaue Farbe, die jedoch das Destillat nicht mehr besitzt. Um die Schwefelverbindung vom Chlorkakodyl völlig frei zu erhalten, ist eine zweite Destillation mit neuem Bariumsulfhydrat erforderlich. Die leichte Oxydirbarkeit des Products erfordert besondere Vorsichtsmaassregeln und Sorgfalt bei der weiteren Reinigung desselben, besonders nachdem es von beigemengtem Wasser und Schwefelwasserstoff befreit ist. Letzteres geschieht in einem mit Kohlensäure gefüllten luftdicht verschlossenen Apparat durch Chlorcalcium und kohlensaures Bleioxyd. Zuletzt

Digitized by Google

wird es in einem ebenfalls zuvor mit Kohlensäure gefüllten, zweischenkligen kleinen Destillationsapparat, gleich dem S. 261, Fig. 20, abgebildeten, aufgesogen und nach dem Abschmelzen der beiden Enden unterhalb der Kugeln, durch Erwärmen des kürzeren Schenkels in den in kaltes Wasser tauchenden längeren Schenkel überdestillirt. In dem ersteren bleibt gewöhnlich etwas Kakodylsulfid-Kakodyl als zähe, stinkende, mit krystallinischen Körnern untermischte Flüssigkeit zurück.

Zur Darstellung des Kakodylsulfürs lässt sich sehr vortheilhaft die saure Flüssigkeit benutzen, welche bei der Darstellung des rohen Kakodyloxyds als obere leichtere Schicht erhalten wird. Beim Vermischen dieser Flüssigkeit, welche eine nicht unbedeutende Menge Kakodyloxyd in Essigsäure aufgelöst enthält, mit Bariumsulfhydrat fällt Kakodylsulfür unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff als ein schweres unlösliches Liquidum nieder, und die Lösung enthält nachher essigsauren Baryt aufgelöst. — Eine andere Methode der Darstellung beruht auf der Eigenschaft der Kakodylsäure, in wässeriger Lösung durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zu Kakodylsulfür reducirt zu werden.

Das Kakodylsulfür bildet ein wasserhelles in Wasser untersinkendes, darin unlösliches, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbares, an der Luft nicht rauchendes Liquidum von höchst penetrantem, widrigem, lange haftendem Geruch, der zugleich an Kakodyloxyd und Mercaptan erinnert. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser wieder ausgefällt. Bei — 40° C. wird es noch nicht fest; sein Siedepunkt liegt zwar weit über dem des Wassers, doch lässt es sich leicht mit den Wasserdämpfen überdestilliren. Das specif. Gewicht seines Gases beträgt nach dem Versuch 7,72, nach der Berechnung, welche eine Condensation von 1 Vol. Kakodyl und $^1/_6$ Vol. Schwefeldampf zu 1 Vol. voraussetzt, 8,39. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer fahlen, an den Rändern hellblau gefärbten Arsenikflamme. Im wasserfreien Zustande oder in alkoholischer Lösung verbindet es sich mit Schwefel zu Kakodylsulfid-Kakodyl (S. 284); Selen bildet damit eine analoge Verbindung, welche in grossen farblosen Blättchen krystallisirt. Auch Jod erzeugt damit eine krystallinische Substanz. — Phosphor wird in der Wärme davon gelöst, beim Erkalten aber unverändert wieder ausgeschieden. — Mit Sauerstoff vereinigt es sich direct und verwandelt sich damit in eine krystallinische Masse, welche aus Kakodylsäure und Kakodylsulfid-Kakodyl besteht. — Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure verwandeln das Kakodylsulfür unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, erstere in Kakodylchlorür, letztere in die entsprechenden Kakodyloxydsalze.

Das Kakodylsulfür scheint auch mit anderen Schwefelmetallen Verbindungen einzugehen; von diesen ist indess bis jetzt erst eine bekannt, das

Kupfer-Kakodylsulfür, 3CuS.KdS. Dasselbe krystallisirt aus den gemischten alkoholischen Lösungen von Kakodylsulfür und salpetersaurem Kupferoxyd in schönen diamantglänzenden, luftbeständigen, regulären Octaëdern.

Kakodylsulfid[1]), Kakodylsupersulfid (Bunsen). Formel: KdS_3.

[1]) Die von Bunsen Kakodylsulfid genannte Verbindung $KdS_2 = KdS.KdS$, findet sich als Kakodylsulfid-Kakodyl unter den Kakodylsulfidsalzen S. 284 aufgeführt.

Digitized by Google

Die der Kakodylsäure entsprechende Schwefelverbindung des Kakodyls ist hauptsächlich nur in Verbindung mit anderen basischen Schwefelmetallen bekannt. Ob sie im freien Zustande überhaupt bestehen kann, ist nicht mit Sicherheit ermittelt. Jedenfalls scheint sie im ungebundenen Zustande eine sehr unbeständige Substanz zu sein. Bunsen vermuthet, dass das Kakodylsulfid in der Flüssigkeit enthalten sei, welche man durch Auflösen von 2 Aeq. Schwefel in 1 Aeq. Kakodylsulfür erhält, da diese beim Erkalten zu einer Krystallmasse gesteht, deren Form von derjenigen abweicht, womit das durch Auflösen von 1 Aeq. S in 1 Aeq. Kd S gebildete Kakodyl-Kakodylsulfid krystallisirt. Doch gelang es nicht, jene Krystalle zu reinigen, denn beim Auflösen in Alkohol scheidet sich Schwefel ab. Uebrigens beträgt die Menge des hierbei abgeschiedenen Schwefels weniger, als einem Atom entspricht. Auch erhält man beim Abkühlen der alkoholischen Lösung neben dem Kakodylsulfid-Kakodyl einzelne Krystalle von abweichender Form, die zugleich mehr Schwefel als jenes enthalten. Bunsen schliesst hieraus auf die Existenz noch einer zweiten niederen Schwefelungsstufe eines Kakodylsupersulfürs, dessen Zusammensetzung vielleicht die Formel $Kd_2\,S_3$ ausdrückt.

Kakodylsulfid-Salze, Sulfokakodylate. Sie können auf zweierlei Weise erhalten werden, entweder durch Behandlung der Lösungen der entsprechenden Sauerstoffsalze mit Schwefelwasserstoff, oder durch Vermischen alkoholischer Lösungen des weiter unten beschriebenen Kakodylsulfid-Kakodyls und der betreffenden Metallsalze.

Antimon-Kakodylsulfid, $Sb\,S_3 . 3\,KdS_3$, krystallisirt aus einer Mischung der concentrirten alkoholischen Lösungen von Kakodylsulfid-Kakodyl und salzsaurem Antimonchlorid ($Sb\,Cl_3 + H\,Cl$) in hellgelben, plattgedrückten kurzen Nadeln aus, welche sich ohne Zersetzung mit Alkohol auswaschen lassen. Aus den verdünnten Lösungen fällt ein gelblichweisser Niederschlag zu Boden, welcher sich nach einiger Zeit gelb und zuletzt durch sich abscheidendes Schwefelantimon orange färbt. Beim Auswaschen mit Alkohol erleidet er die nämliche Zersetzung. Bunsen vermuthet, dass jene Krystalle noch eine Chlorverbindung beigemengt enthalten.

Blei-Kakodylsulfid, $PbS . KdS_3$, schlägt sich durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylsulfid-Kakodyl und essigsaurem Bleioxyd in kleinen weissen, seidenglänzenden Schüppchen nieder. Es ist geruchlos, luftbeständig, wird von Alkohol nur wenig, von Wasser gar nicht gelöst.

Gold-Kakodylsulfid, $AuS . KdS_3$. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Goldchlorid und Kakodylsulfid-Kakodyl fällt zuerst braunes Schwefelgold nieder, welches sich nach längerem Kochen mit der darüberstehenden Flüssigkeit in ein sandiges, leicht zu Boden sinkendes völlig homogenes weisses, etwas ins gelblich Graue spielendes Pulver verwandelt, worin sich mit dem Mikroskop keine Spur von Schwefelgold mehr entdecken lässt. Die Flüssigkeit enthält eine nicht unbeträchtliche Menge Kakodylsäure. Diese Zersetzung wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$KdS . KdS_3 + Au\,Cl_3 + 4\,HO = KdS + Au\,S_3 + Kd\,Cl_3 + 4\,HO = AuS . Kd\,S_3 + HO . Kd\,O_3 + 3\,H\,Cl.$$

Mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bildet es ein gelblich weisses, äusserst zartes, ge-

ruch- und geschmackloses Pulver, welches im Wasser, Alkohol, Aethe und Salzsäure unlöslich ist. Mit rauchender Salpetersäure in Berührung entzündet es sich unter Ausscheidung von Gold und theilweise Oxydation des Schwefels. Kalihydrat scheidet Schwefelgold daraus ab. Beim Erhitzen färbt es sich dunkel und giebt fast reines Kakodylsulfü später Schwefel aus, während reines arsenikfreies Gold zurückbleibt.

Kakodyl-Kakodylsulfid, $KdS . KdS_3$ ($= KdS_2$ Kakodylsulfid, Bunsen). Diese Verbindung entsteht durch directe Vereinigung des Kakodylsulfürs mit Schwefel, wenn man eine, in einer mit Kohlensäure gefüllten Digerirflasche, abgewogene Menge des reinen völlig trockenen Sulfürs mit $^1/_{7,664}$ scharf getrockneten Schwefelblume erwärmt. Diese lösen sich dabei zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit auf, die beim Erkalten zu einem Aggregat weisser Krystalschuppen gesteht. Um die Verbindung von dem etwa noch beigemengten Schwefel oder Kakodylsulfür und einem Gehalt an Kakodylsäur zu befreien, wird sie am besten in heissem absoluten Alkohol aufgelös und der klaren Lösung nachher so lange kalter Alkohol und Wasse hinzugefügt, bis sie bei 40° C. anfängt Kakodyl-Kakodylsulfid in Krystallen abzusetzen. Die Mutterlauge kann noch zur Darstellung vo Kakodylsulfid-Metallen benutzt werden. — Die obige Verbindung bilde sich auch durch Oxydation des Sulfürs an der Luft, welches sich dabei nach und nach in eine feste Masse, ein Gemenge von Kakodylsäure und Kakodylsulfid-Kakodyl verwandelt, woraus letzteres durch Aether ausgezogen werden kann. Sie entsteht ferner durch Reduction der Kakodylsäure vermittelst Schwefelwasserstoff. Wenn man in eine concentrirte alkoholische Lösung der Säure Schwefelwasserstoff leitet so fällt ein Gemenge von Schwefel und Kakodylsulfid-Kakodyl nieder welche sich leicht durch Behandlung mit verdünntem erwärmten Alkoho trennen lassen, der beim Erkalten letztere Verbindung in Krystallen absetzt. Diese Zersetzung wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$2(HO . KdO_3) + 6HS = KdS . KdS_3 + 8HO + 2S.$$

Bei Anwendung einer mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung der Kakodylsäure zur Fällung mit Schwefelwasserstoff erhält man jenes Schwefelsalz noch mit Kakodylsulfür verunreinigt. Die Gegenwart von Wasser ist zu dieser Zersetzung überhaupt nicht erforderlich Sie geht eben so gut von Statten, wenn man trockenes Schwefelwasserstoffgas über Kakodylsäurekrystalle leitet, die sich dabei aber so stark erhitzen, dass man sie, um weitere Zersetzungen zu vermeiden, sorgfältig abkühlen muss.

Das Kakodyl-Kakodylsulfid krystallisirt beim langsamen Erkalten der alkoholischen Lösung in wasserhellen grossen rhombischen Tafeln, bei rascher Abkühlung zu einer Masse zusammengehäufter kleiner Prismen, die sich in wässerigem und absolutem Alkohol, auch in Salzsäure ohne Zersetzung und leicht, in Aether wenig, in Wasser gar nicht lösen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich bei einem gewissen Grade der Verdünnung mit Wasser, anstatt in Krystallen, in ölartigen Tropfen ab, die sich bei ruhigem Stehen bis 20° C. abkühlen lassen, ohne zu erstarren, dann aber durch die leiseste Berührung der Flüssigkeit unter starker Erwärmung zu schönen Krystallen gestehen. Es ist weich und fettartig anzufühlen, luftbeständig und besitzt einen penetranten Geruch nach *Asa foetida*. Es schmilzt bei 50° C. zu einem farblosen Liquidum, welches beim Erkalten wieder zu einer krystallinisch blätterigen Masse

Digitized by Google

erstarrt. Wird es allmälig stärker erhitzt, so färbt es sich gelblich, Kakodylsulfür entweicht mit etwas Kakodylsulfid-Kakodyl gemengt und der Rückstand enthält Schwefel, welcher zuletzt ebenfalls sublimirt. In der Glühhitze zerlegt es sich in Schwefelarsenik und ein Gemenge stinkender arsenikalischer Producte. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit einer bläulich-fahlen Flamme unter Entbindung von Wasserdämpfen, Kohlensäure, schwefliger und arseniger Säure. — Von Quecksilber wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Erhitzung in Kakodylsulfür und Schwefelquecksilber verwandelt, und bei 200° C. davon völlig zu Kakodyl reducirt. — Schwefelsäure löst es unter Entwickelung von schwefliger Säure und Fällung von Schwefel auf. — Von Salpetersäure wird es ebenfalls unter Abscheidung von Schwefel zu Schwefelsäure und Kakodylsäure oxydirt. Braunes Bleisuperoxyd erzeugt damit Schwefelblei und kakodylsaures Bleioxyd, gemengt mit freiem Schwefel.

Dass jene Substanz wirklich eine Verbindung von Kakodylsulfid mit Kakodylsulfür ist, und nicht als Kakodylbisulfür betrachtet werden darf, scheinen die Zersetzungen zu beweisen, welche es durch alkoholische Lösungen der Metalloxydsalze erleidet. Durch Uebertragung des Schwefels vom Sulfür auf das Metall beim Vermischen der Lösungen entstehen nämlich die dem Kakodyl-Kakodylsulfid entsprechenden Kakodylsulfid-Metalle, die sich vermöge ihrer Schwerlöslichkeit in der Regel krystallinisch ausscheiden, während das andererseits gebildete Kakodyloxyd wahrscheinlich in Verbindung mit der Säure des Metalloxydsalzes in Lösung bleibt. Diese Zersetzung kann durch folgende allgemeine Formel ausgedrückt werden, worin $\overline{Ac}$ das Säureatom bezeichnen mag:

$$KdS \,.\, KdS_3 + MO \,.\, \overline{Ac} = MS \,.\, KdS_3 + KdO \,.\, \overline{Ac}.$$

Kupfer-Kakodylsulfid, $Cu_2S \,.\, KdS_3$, schlägt sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von salpetersaurem Kupferoxyd und Kakodylsulfid-Kakodyl im grossen Ueberschuss, nieder, während die gleichzeitig gebildete Kakodylsäure und salpetersaures Kakodyloxyd gelöst bleiben:

$$2(KdS \,.\, KdS_3) + 4(CuO \,.\, NO_5) = 2(Cu_2S \,.\, KdS_3) + KdO \,.\, NO_5 + KdO_3 + 3\,NO_5.$$

Ist bei der Fällung salpetersaures Kupferoxyd im Ueberschuss vorhanden, so erhält man häufig noch ein anderes in büschelförmigen Nadeln krystallisirendes Schwefelsalz, welches sich nach einiger Zeit unter Abscheidung von Schwefelkupfer zersetzt.

Das erstere, mit einem Ueberschuss von Kakodylsulfid-Kakodyl erhaltene Kupfersalz, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, stellt ein eigelbes, zartes, lockeres Pulver dar, ist in Wasser, Alkohol und Aether, so wie in Säuren und Alkalien unlöslich, wird aber durch Kalihydrat unter Abscheidung von Schwefelkupfer zersetzt. Beim Erhitzen zerfällt es in Kakodylsulfür, Schwefel und Schwefelkupfer.

Wismuth-Kakodylsulfid: $BiS \,.\, KdS_3$. Tropft man in eine concentrirte, siedend heisse alkoholische Lösung von Kakodylsulfid-Kakodyl eine sehr verdünnte kochende, weingeistige Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd unter beständigem Bewegen der ersteren, so färbt sich die Flüssigkeit goldgelb und setzt nach einigen Augenblicken eine

Digitized by Google

voluminöse Masse zarter, wolliger Nadeln ab, die sich nach einig[e]r Zeit in krystallinische Schüppchen verwandeln. Aus der nach de[m] Erkalten abgegossenen Mutterlauge erhält man durch Eintröpfeln de[s]selben Wismuthlösung, unter Beobachtung der obigen Vorsichtsmaas[s]regeln, eine neue Krystallisation des Schwefelsalzes, welche Operati[on] so oft wiederholt werden kann, bis sich schwarzes Schwefelwismuth a[b]zuscheiden beginnt.

Es bildet geruchlose, luftbeständige, goldgelbe, zarte Schüppche[n], die in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich sind, und sich b[ei] 100° C. unverändert erhalten. In höherer Temperatur zerfällt es [in] Kakodylsulfür, Schwefel und Schwefelwismuth.

Kakodylsuperbromid siehe S. 264.
Kakodylsuperchlorid siehe S. 267.
Kakodylsuperfluorid siehe S. 270.

Arsenmethylium, Arsentetramethyl. Man kennt folgen[de] von Cahours und Riche untersuchte Verbindungen dieses Radical[s].

Arsenmethylium-Bromür, Arsentetramethyl-Bromü[r], Bromarsenmethylium. Wahrscheinliche Formel: $(C_2H_3)_4 AsB[r]$. Schön krystallinische, sehr zerfliessliche Masse, welche man neben K[a]kodylbromür bei der Einwirkung von Brommethyl auf Kakodyl, welch[e] sehr heftig ist, erhält.

Arsenmethyliumjodür, Arsentetramethyljodür, Jod[-]arsenmethylium, $C_8H_{12}AsI$ oder $(C_2H_3)_4AsI$. Es ist das Haup[t]product der Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf Arse[n]natrium und wird bei der Destillation derselben in einem Kohle[n]säurestrom als eine weisse, glänzende krystallinische Masse, nebe[n] etwas unverändertem Jodmethyl und geringen Mengen von Kakod[yl] und Arsentrimethyl erhalten. Ebenso bildet es sich bei dem Vermische[n] von Kakodyl mit Jodmethyl. Beide Körper wirken sogleich heftig a[uf] einander und zugleich bildet sich noch Kakodyljodür:

$$\underbrace{2(C_2H_3)_2As}_{\text{Kakodyl}} + \underbrace{2C_2H_3I}_{\text{Methyljodür}} = \underbrace{(C_2H_3)_4AsI}_{\text{Arsenmethyliumjodür}} + \underbrace{(C_2H_3)_2AsI}_{\text{Kakodyljodür.}}$$

Durch Umkrystallisiren aus Jodmethyl erhält man das Salz i[n] prächtigen glänzenden Tafeln.

Silberoxyd verwandelt es unter Abscheidung von Jodsilber in Arsen[-]methyliumoxydhydrat.

Mit Jodarsen bildet dieses Jodür eine Doppelverbindun[g] $(C_2H_3)_4AsI . AsI_3$, welche man beim Erhitzen von Jodmethyl mi[t] metallischem Arsen auf etwa 200° C. in orangerothen, breiten Tafel[n] erhält, die von einer bräunlichen Flüssigkeit benetzt sind und durc[h] Trocknen zwischen Fliesspapier rein erhalten werden. Bei der trockene[n] Destillation zersetzen sich die Krystalle und geben dabei ein Oel vo[n] durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch, dessen bei 170° C[.] siedender Theil aus Jodkakodyl besteht, während der flüchtigste Thei[l] schöne lange weisse, mit dem Jodkakodyl isomere Nadeln absetzt.

Arsenmethyliumoxydhydrat erhält man durch Zersetzun[g] von Arsenmethyliumjodür mit Silberoxyd und Verdampfen der star[k] alkalischen Flüssigkeit im Vacuum in sehr zerfliesslichen Krystall[-]tafeln.

Salpetersaures Arsenmethyliumoxyd, $(C_2H_3)_4AsO . NO_5$, erhält man durch Zersetzung von Arsenmethyliumjodür mit salpeter[-]

Digitized by Google

saurem Silberoxyd, Filtriren und Verdunsten im Vacuum in sehr löslichen, zerfliesslichen, hübschen Krystallen.

Schwefelsaures Arsenmethyliumoxyd, $(C_2H_3)_4AsO.SO_3$, wird entsprechend bei Anwendung von schwefelsaurem Silberoxyd erhalten und bildet ebenfalls sehr lösliche und zerfliessliche, schöne Krystalle.

Arsenbimethyläthylium, Arsenbimethylamylium. Cahours und Riche haben auch denen des Arsenmethyliums entsprechende Verbindungen dargestellt, welche an der Stelle von 2 Atomen Methyl 2 At. Aethyl oder Amyl enthalten.

Arsenmethyläthyliumbromür bildet sich neben Kakodylbromür bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Kakodyl; die Einwirkung des Aethylbromürs auf Kakodyl geht jedoch langsamer als die des Aethyljodürs vor sich.

Arsenmethyläthyliumchlorür: $(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2AsCl$. Aethylchlorür, welches sich mit Kakodyl mischen lässt, wirkt selbst bei mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, erhitzt man aber die Mischung in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180° bis 200° C., so fängt bald ein Oel an sich auf dem Boden abzuscheiden, dessen Menge allmälig zunimmt, und welches lange farblose Nadeln enthält. Destillirt man die Hälfte der Flüssigkeit ab, so scheidet sich beim Erkalten des Rückstandes noch eine grössere Menge derselben, sehr zerfliesslichen Krystalle von Arsenmethyläthyliumchlorür ab, das nebenbei entstandene Oel ist Kakodylchlorür.

Das Chlorür giebt in wässeriger Lösung mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, welcher in einem siedenden Gemisch gleicher Theile Alkohol und Aether löslich ist, woraus er beim Erkalten in schönen orangerothen Nadeln krystallisirt.

Goldchlorid giebt mit dem Arsenmethyläthyliumchlorür eine in kleinen goldgelben Nadeln krystallisirende Verbindung.

Quecksilberchlorid giebt eine farblose, in kleinen seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung.

Arsenmethyläthyliumjodür. Jodäthyl wirkt erst nach einiger Zeit auf Kakodyl ein; wenn man die Mischung beider einige Zeit stehen lässt, so scheiden sich allmälig eine Menge Krystalle der Jodverbindung ab; der zugleich entstehende ölige Körper ist Kakodyljodür:

$$\underbrace{2C_4H_5I}_{\text{Aethyljodür}} + \underbrace{2(C_2H_3)_2As}_{\text{Kakodyl}} = \underbrace{(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2As.I}_{\text{Arsenmethyläthyliumjodür}} + \underbrace{C_2H_3)_2AsI}_{\text{Kakodyljodür.}}$$

Arsenmethyläthyliumoxydhydrat erhält man durch Zersetzung der Lösung des Jodürs mit Silberoxyd und Verdampfen der stark alkalischen Lösung in sehr zerfliesslichen, krystallinischen Schüppchen. Das salpetersaure Salz, $(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2AsO.NO_5$, und das schwefelsaure Salz, $(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2AsO.SO_3$, welche beide sehr leicht zerfliessliche schöne Krystalle bilden, werden durch Zersetzung des Arsenmethyläthyliumjodürs mit salpetersaurem und schwefelsaurem Silberoxyd erhalten.

Arsenmethyläthyliumsulfür erhält man neben Kakodylsulfür bei der Einwirkung von Schwefeläthyl (welche aber langsam und nur beim Erhitzen vor sich geht) auf Kakodyl in Krystallen.

Arsenmethylamyliumjodür, $(C_2H_3)_2(C_{10}H_{11})_2AsI$, entsteht, nach Cahours und Riche, neben Kakodyljodür bei 2 bis 3tägigem Erhitzen von Jodamyl mit Kakodyl auf etwa 180° C. Es bildet entwe-

Digitized by Google

der perlmutterglänzende Nadeln oder sehr dünne Tafeln. Durch Zersetzung derselben mit Silberoxyd, salpetersaurem und schwefelsaurem Silberoxyd erhielten Cahours und Riche das Arsenmethylamyliumoxyd, $(C_2H_3)_2(C_{10}H_{11})_2AsO$, das salpetersaure Arsenmethylamyliumoxyd, $(C_2H_3)_2(C_{10}H_{11})_2AsO,NO_5$, und das schwefelsaure Arsenmethylamyliumoxyd, $(C_2H_3)_2(C_{10}H_{11})_2AsO,SO_3$.

Als Anhang zu den genauer bekannten arsenhaltigen Radicalen führen wir einige unvollständig untersuchte, entsprechende Verbindungen an.

Arsenamyl.

Bei der Einwirkung von Jodamyl auf Arsenkalium und Arsennatrium erhielten Cahours und Riche Verbindungen, von welchen sie angeben, dass sie den bei Anwendung von Jodäthyl oder Jodmethyl erhaltenen Verbindungen entsprechen.

Arsenbutyl (?)

Butylkakodyl. Bei der Destillation gleicher Gewichtsmengen von valeriansaurem Kali und arseniger Säure erhielt Gibbs eine schwere ölige, schwach gelbliche, durchdringende, unangenehm nach Knoblauch riechende, an der Luft stark rauchende, aber sich nicht entzündende Flüssigkeit. Dieselbe gab mit Quecksilberchlorid einen dicken weissen Niederschlag, war in Wasser löslich und schien Quecksilberoxyd zu Metall zu reduciren. Bei längerem Aufbewahren in einem unvollkommen verschlossenen Gefäss verwandelte sie sich in grosse glänzende, vierseitige Prismen, die nach dem Ausgiessen geruchlos waren, sauer reagirten, in Wasser löslich waren und durch Silberoxyd vollständig zersetzt wurden.

Arsenpropyl (?)

Propylkakodyl. Wöhler erhielt bei der Destillation gleicher Gewichtstheile buttersauren Kalis und arseniger Säure eine Flüssigkeit, welche aus einem Gemenge einer fast farblosen sauren und einer darunter liegenden, durch metallisches Arsenik fast schwarz gefärbten bestand. Bei der Destillation beider mit Magnesia und Wasser ging neben letzterem ein in demselben untersinkender ölförmiger, farbloser Körper über, der in Berührung mit Luft anfangs orangegelb, später dunkelblau wurde. Derselbe besass einen kakodylähnlichen, eckelhaften Geruch, rauchte nicht an der Luft und verbrannte beim Anzünden mit weisser Flamme und Arsenikrauch. Die mit überdestillirte wässerige Flüssigkeit schien viel von demselben Körper aufgelöst zu enthalten, und gab mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, wobei der Kakodylgeruch verschwand. Der durch Erwärmen gelöste Niederschlag schied sich beim Erkalten wieder in kleinen Krystallen ab. Beim Vermischen der Lösung und der Krystalle mit Salzsäure und Zink trat der Kakodylgeruch sehr bald wieder auf, das sich hierbei entwickelnde Wasserstoffgas verbreitete an der Luft dicke weisse Dämpfe und setzte an eine daran gehaltene Fläche einen orangefarbenen Körper ab. Beim Erhitzen des Gemisches destillirte ein farbloser, öliger, widrig riechender, an der Luft rauchender Körper über, der sich aber nicht von selbst entzündete. *A. S.*

Arsenrubin s. Arsenikrubin.

Arsensäuren. Es sind zwei Säuren des Arsens bekannt, nämlich die arsenige Säure (AsO_3) und die Arsensäure (AsO_5).

Digitized by Google

Arsenige Säure.

Weisser Arsenik, Arsenikmehl, Giftmehl, Hüttenrauch, Arsenikblumen, Rattengift, Arsenikblüthe, Arsenoxyd. *Arsenicum album, Acidum arsenicosum, acid arseniceux, oxyd d'arsenic.*

Formel: AsO_3. Die arsenige Säure kommt im Mineralreiche aber selten als secundäres Erzeugniss vor (Arsenikblüthe).

Will[1]) hat gezeigt, dass das Arsen in den meisten Mineralwässern als arsenige Säure enthalten ist, und dass man bei Untersuchung der ockerartigen Absätze derselben wohl daran thut, nach ihrer Auflösung zuerst durch schweflige Säure alles Eisenoxyd in Oxydul zu verwandeln, ehe man durch Schwefelwasserstoff fällt, damit nicht so viel Schwefel mit dem Schwefelarsen zugleich sich ausscheidet.

Arsen oxydirt sich an feuchter Luft, es überzieht sich mit einer schwarzen Rinde (sogenanntes Suboxyd), aus welcher heisses Wasser arsenige Säure auszieht; schneller geschieht diese Oxydation, wenn es einer höheren Temperatur ausgesetzt wird; bis nahe zur Rothglühhitze erwärmt, verbreitet es, indem es verbrennt, in der Luft dicke weisse Dämpfe von arseniger Säure, wobei man einen eigenthümlichen durchdringenden Knoblauchgeruch bemerkt. Auch wenn Arsen mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, oder wenn Arsenchlorid mit Wasser gemischt wird, entsteht arsenige Säure; beim Behandeln von Arsen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich neben arseniger Säure auch Arsensäure.

Diese Säure wird in den Laboratorien nur selten dargestellt, indem sie im Handel sehr rein vorkommt; sie wird nämlich im Grossen als Nebenproduct bei den Smaltewerken, und direct durch Rösten von Arsenkies (s. d. S. 247) gewonnen. Das zerkleinerte Erz wird in einem Ofen in einem Theile desselben, welcher die Form einer an beiden Seiten offenen Muffel besitzt, zum Glühen erhitzt; die vordere Oeffnung dient zum Eintragen des frischen und zum Herausnehmen des gerösteten Erzes; die hintere Seite steht vermittelst einer weiten Röhre in Verbindung entweder mit einem gemauerten Canal oder mit gewölbten Kammern, die über einander angebracht sind, Giftfänge. Durch die vordere Oeffnung geht während der Dauer der Röstung ein mässiger Luftstrom über das glühende Erz nach den Giftfängen zu, wodurch das ausgetriebene Arsen verbrennt und die arsenige Säure in die Giftfänge übergeführt wird. Sie setzt sich an den Wänden und am Boden in Gestalt eines weissen oder grauen Pulvers an als Arsenikmehl, Giftmehl.

Dieses Giftmehl wird sodann in eisernen Kesseln, welche cylindrische Aufsätze und Helme mit Abzugsröhren in die Giftfänge haben, erhitzt, wobei es schmilzt und nach dem Erkalten eine glasige Masse bildet. Dies ist die gefährlichste Operation bei der Arsengewinnung. Das dem Giftmehl beigemischte reine Arsen verbindet sich nämlich mit dem Eisen dieser Gefässe; sie bekommen bald Löcher, durch welche arsenige Säure in den Feuerraum fällt, aus dem sie sich in dem ganzen Arbeitsraum verbreitet.

Die auf die beschriebene Weise geschmolzene arsenige Säure kommt

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 192.

Digitized by Google

im Handel in Gestalt von durchscheinenden bis durchsichtigen, farblosen oder schwachgelblichen Stücken vor, von muschlichem Bruch ohne bemerkbar krystallinisches Gefüge; es ist amorphe arsenige Säure (s. den Art. Amorph); sie ist geruchlos, von schwachem styptischen süsslichen Geschmack; sie ist leicht schmelzbar, leichter flüchtig wie Arsen, sie lässt sich sublimiren, ihre Dämpfe sind geruchlos.

Wasser benetzt die gepulverte arsenige Säure nicht. Wird die amorphe Säure in Wasser oder Salzsäure gelöst, so scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung krystallisirte Säure in regulären Octaëdern aus. Bei der Bildung der Krystalle aus der Lösung in Wasser bemerkt man keine besondere Erscheinung, vielleicht weil die Krystallbildung nur sehr langsam vor sich geht; in der Lösung in Salzsäure bemerkt man im Dunkeln eine starke und so lange fortdauernde Lichtentwickelung in der Form von leuchtenden Funken, bis die Krystallisation beendigt ist; die erhaltenen durchsichtigen Krystalle, auf dieselbe Weise wiederholt krystallisirt, zeigen diese Erscheinung nicht mehr, sie ist demnach abhängig von dem Uebergange der amorphen Säure in den krystallinischen Zustand. Die gewöhnliche glasartige durchsichtige arsenige Säure wird mit der Zeit, ohne ihr Gewicht zu verändern, milchweiss porcellanartig; auch diese Veränderung beruht auf dem Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand.

Die undurchsichtige krystallinische Säure hat ein specifisches Gewicht = 3,689; das der amorphen glasigen Säure ist 3,7385 (Guibourt). Auch die Löslichkeitsverhältnisse beider sind verschieden; nach Guibourt soll sich 1 Thl. krystallinische Säure in 80 Thln. kaltem oder 9 Thln. siedendem Wasser, 1 Thl. amorphe Säure in 103 kaltem oder 10,3 kochendem Wasser lösen. Nach Bussy [1]) ist umgekehrt die glasige oder amorphe Säure leichter löslich als die krystallinische; bei 13° C. löst 1 Thl. jener sich in 25 Thln., von dieser erst in 80 Thln. Wasser, und 1 Thl. amorphe Säure löst sich in 9 Thln. siedendem Wasser. Aus Arsenchlorid durch Zusatz von Wasser gefällte arsenige Säure soll sich in 22 Thln. Wasser von 80° C. lösen. Man findet indess nie eine constante Löslichkeit der amorphen und der krystallinischen Säure wegen der leichten Umwandlung der einen Modification in die andere. Bei länger fortgesetztem Kochen löst sich daher durch solche Umwandlung die krystallinische so stark wie die amorphe Säure. Umgekehrt geht die amorphe Säure bei Berührung mit kaltem Wasser in die krystallinische Form über. Auch durch Befeuchten mit Ammoniak wird die amorphe Säure, ohne damit sich zu verbinden, krystallinisch. Guibourt hatte früher angegeben, dass nur die amorphe Säure Lackmus röthe; nach Bussy röthen beide Säuren gleichmässig Lackmus, die krystallinische Säure wegen ihrer trägeren Lösung nur langsamer.

Die arsenige Säure ist dimorph, die gewöhnliche Form ist das reguläre Octaëder und Tetraëder, man erhält sie in dieser Form durch langsame Sublimation in einer Glasröhre, ferner durch Umkrystallisiren aus Wasser. Bei der Digestion von arseniger Säure bei 70° bis 80° C. mit Ammoniakflüssigkeit scheiden sich aus der decantirten Lösung beim

[1]) Compt. rend. T. XXIV, p. 774; Pharm. Centralbl. 1847, S. 938; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 286.

Digitized by Google

Erkalten und Verdunsten ebenfalls octaëdrische Krystalle der Säure ab (Guibourt).

Wöhler[1]) hat eine arsenige Säure beschrieben, welche in geraden rhombischen Prismen krystallisirt war; bei dem Abbruch eines Ofens, in welchem Kobalterze geröstet worden waren, fanden sich viele Zwischenräume des Mauerwerks mit durchsichtigen, perlmutterglänzenden, sechsseitigen, biegsamen und nach der Richtung der grösseren Flächen spaltbaren Tafeln, bisweilen mit daraufsitzenden Octaëdern, von ganz reiner arseniger Säure angefüllt. Beim Umkrystallisiren lieferten diese die gewöhnliche Form.

Kühn[2]) erhielt die arsenige Säure in derselben Form aus einer Auflösung von arsenigsaurem Silberoxyd in Salpetersäure. Kocht man arsenige Säure mit Kalilauge bis zur Sättigung, so scheidet sich, nach Pasteur[3]), fast immer arsenige Säure in gerad-rhombischen Krystallen aus, die dem Weissspiessglanzerz isomorph sind.

Die arsenige Säure löst sich kaum in Alkohol, sie ist unlöslich in Aether, in fetten Oelen löst sie sich in der Wärme und bildet eine schwarze pflasterartige Masse. Sie löst sich in verdünnten heissen Säuren in grösserer Menge als im Wasser, und krystallisirt daraus, ohne von den Säuren zurückzubehalten. Beim Kochen mit Salpetersäure verwandelt sie sich in Arsensäure; ihre Auflösung in Säuren oder Wasser absorbirt Chlorgas in grosser Menge; beim Abdampfen erhält man Arsensäure, wobei Chlorwasserstoffsäure entweicht. Mit Phosphorsäure lässt sie sich zu einem Glase zusammenschmelzen. Phosphorige und unterphosphorige Säure zerlegen die arsenige Säure in Arsen, was sich abscheidet, während sich Phosphorsäure bildet; dies geschieht, wenn die Auflösungen beider so weit abgedampft werden, dass die genannten Phosphorsäuren Phosphorwasserstoff entwickeln, wodurch es sehr wahrscheinlich wird, dass die Zersetzung auf Kosten der Bestandtheile dieses Gases vor sich geht.

Nach Brame[4]) absorbirt die glasige arsenige Säure Joddampf und färbt sich dadurch braun, die krystallisirte nicht, aus der gefärbten Lösung setzen sich beim Abdampfen und Erkalten silberglänzende weisse Krystalle ab, eine Verbindung von Jod mit arseniger Säure; trocken erhitzt geben sie Wasser, Arsenjodid, Jod und arsenige Säure.

Wasserstoff, Kohle, Kohlenoxyd, Schwefel, Phosphor, Kalium, Natrium und Zink (diese letzten drei unter lebhafter Feuerentwickelung, Gay-Lussac und Thénard, Gehlen) entziehen der arsenigen Säure sämmtlichen Sauerstoff, Wasser, Kohlensäure, schweflige Säure, Phosphorsäure oder Metalloxyd bildend, neben der schwefligen und Phosphorsäure entsteht zugleich Arsensulfür und Arsenphosphor.

Wird arsenige Säure mit trockenem Cyankalium in einer Glasröhre erhitzt, so erhält man einen Spiegel von metallischem Arsen, desgleichen wenn man ein Körnchen arsenige Säure in ein Glasrohr bringt, welches unten zugeschmolzen ist, und einen gut ausgeglühten Kohlensplitter davor legt, diesen zuerst zum Glühen bringt und dann die arsenige Säure erhitzt, der über die glühende Kohle gehende Dampf der Säure wird reducirt (s. Art. Arsen, Entdeckung u. s. w. S. 223.).

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXVI, S. 177. — [2]) Pharm. Centralbl. 1852, S. 955. — [3]) Compt. rend. T. XXIV, p. 774. — [4]) Pharm. Centralbl. 1852, S. 128; 1853, S. 720.

Digitized by Google

Mit wasserfreien alkalischen Erden oder mit kohlensauren fixen Alkalien zusammengeglüht, zerfällt die arsenige Säure in arsensaures Salz und in Arsen, das sich sublimirt (Gay-Lussac). Neben der arsensauren Verbindung entsteht um so mehr arsenigsaure Verbindung, je schwächer die Glühhitze war (Simon).

Die höheren Oxydationsstufen vieler Metalle (Mangansäure, Chromsäure) werden durch arsenige Säure in die niedrigsten zurückgeführt; dasselbe geschieht auf nassem Wege, wenn manche frisch niedergeschlagene Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd, mit arseniger Säure und überschüssigem Alkali digerirt werden. Eine wässerige Auflösung von arseniger Säure wird durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt; aber erst auf Zusatz einer Säure entsteht ein gelber flockiger Niederschlag von Arsensulfür, der sich in Ammoniak, Kali und Natron, sowie in Schwefelammonium u. s. w. leicht löst, auch in concentrirter Lösung von kohlensauren Alkalien löslich ist. — Salpetersaures Silberoxyd fällt die wässerige Lösung der freien Säure weisslich, bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak gelb.

Aus sauren Auflösungen der arsenigen Säure wird das Arsen durch Zink in Gestalt eines schwarzen Pulvers niedergeschlagen, wobei sich mit dem Wasserstoffgas Arsenwasserstoffgas entwickelt. Ein blankes Kupfer überzieht sich in der Lösung bei Gegenwart von hinreichender Salzsäure mit einem eisengrauen metallischen Ueberzug von reinem Arsen, der beim Kochen der Flüssigkeit schwarz wird und sich in Schuppen ablöst.

Die arsenige Säure geht eine Verbindung ein mit saurem weinsauren Kali. Mit salpetersauren Salzen zusammengeschmolzen, entstehen arsensaure Verbindungen.

Der Schmelzpunkt der arsenigen Säure liegt so nahe dem Verflüchtigungspunkt (200° C.), dass man sie nicht in offenen Gläsern, wohl aber in verschlossenen durch Erhitzen erweichen und schmelzen kann. Dies gilt besonders von der undurchsichtigen Säure, die glasige lässt sich schmelzen, ehe sie bedeutend verflüchtigt wird (Wöhler[1]). Das specif. Gewicht des Dampfes beträgt etwa 13,0 (Mitscherlich).

Die arsenige Säure ist eines der furchtbarsten Gifte; unter Umständen wirkt sie schon in Gaben unter 1 Gran tödtlich; Gaben über 1 Gran sind immer gefährlich; in Gaben von 2 bis 4 Gran ist sie fast immer tödtlich. Merkwürdigerweise giebt es nun aber Menschen, die ohne allen Schaden verhältnissmässig grosse Gaben von Arsenik nehmen. Dass man dem Vieh, um es schneller wohlbeleibt zu machen, wie Antimonverbindungen, so auch Arsenik giebt, ist längst bekannt; Schafe sollen sogar Dosen von 1 Loth und mehr ohne Nachtheil ertragen. In Tyrol sollen aber auch Menschen nicht selten Arsenik selbst in Dosen von 4 Gran und darüber nehmen, theils um wohlbeleibter zu werden und ein kräftigeres Aussehen zu erhalten, vorzüglich aber um ohne Athmenbeschwerden mit grossen Lasten höhere Berge ersteigen zu können, indem es hier eigenthümlich auf die Respiration einwirkt. Auch die Arbeiter in den Arsenikwerken sollen, um sich gegen die schädliche Einwirkung der nicht zu vermeidenden Arsendämpfe zu schützen, regelmässig Arsenik in Dosen selbst von mehreren Granen nehmen. Es wird weiter angegeben, dass Menschen, die Arsenik zu nehmen gewohnt sind,

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 155.

Digitized by Google

sogar es nachtheilig empfinden, sobald sie ihn nicht mehr nehmen. Im Ganzen wird diese Gewohnheit sehr heimlich betrieben, und man weiss daher wenig Näheres darüber (Bibra[1]).

Ueber die giftige Wirkung und die ungleichmässige Verbreitung der arsenigen Säure in dem Pflanzenorganismus hat Chatin[2]) eine Reihe von Versuchen veröffentlicht, worin er unter anderen zu zeigen sucht, dass die nicht tödtlich vergifteten Pflanzen das Gift wieder abscheiden, und dass Chlorcalciumlösung für sie ein Gegengift ist.

Nachdem früher ausser einhüllenden Substanzen hauptsächlich Schwefelwasserstoffwasser als Antidot bei Vergiftungen mit Arsenik angewendet war, jedoch oft ohne genügenden Erfolg, zeigten Bunsen und Berthold[3]), dass frisch gefälltes Eisenoxydhydrat, in genügender Menge angewandt, die arsenige Säure vollständig unlöslich zu machen im Stande sei. Dieses Mittel ist jetzt in den meisten Staaten als in den Apotheken vorräthig zu halten gesetzlich eingeführt. Die Versuche zeigten, dass das Hydrat, um diese Wirkung zu haben, nicht getrocknet sein durfte, sondern unter Wasser aufbewahrt werden muss; dieses in Wasser suspendirte Eisenoxydhydrat, das *Ferrum oxydatum hydratum liquidum*, *Liquor Ferri oxyd. hydr.* oder *Ferrum hydricum in aqua*, wird daher so dargestellt, dass krystallisirtes Eisenchlorid in dem 30- bis 40-fachen Wasser gelöst, und mit reinem Ammoniak in geringem Ueberschusse gefällt, nach dem Absetzen durch Decantiren, wiederholtes Aufrühren in Wasser, Absetzen u. s. w. ausgewaschen und zuletzt mit so viel reinem Wasser versetzt wird, dass 100 Thle. der Flüssigkeit etwa 5 Thle. (oder 1 Unze etwa 24 Gran) Eisenoxydhydrat enthalten. 100 Grm. des flüssigen Hydrats (5 Grm. trockenes Hydrat enthaltend) fällen nach Digestion von fünf Minuten bei etwa 30°C. ungefähr 0,27 Grm., nach ein- bis zweistündiger Digestion gegen 0,40 Grm. Arsenik; oder 100 Thle. trockenes Hydrat binden gegen 5 bis über 6 Thle. Arsenik. Die letztere Verbindung enthält auf 12 Aeq. Fe_2O_3 etwa 1 Aeq. AsO_3.

War das Oxydhydrat vorher getrocknet, so wird es dichter und verliert seine Wirksamkeit fast vollständig; aber selbst wenn es immer unter Wasser aufbewahrt war, aber längere Zeit, so ist es nicht im Stande, die arsenige Säure in kurzer Zeit in so grosser Menge aufzunehmen als vorher; je nachdem es mehrere Monate oder Jahre gestanden hat, werden, um eine bestimmte Menge Arsenik zu fällen, statt vorher 100 Thle. Hydrat jetzt 200 und selbst über 300 Thle. erfordert. Es ist daher zweckmässig, in kürzeren Zeiträumen das Hydrat durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak wieder neu darzustellen.

Bringt man zu 100 Grm. flüssigem Eisenoxydhydrat 1 bis gegen 2 Grm. gelösten Arsenik, so bleiben 0,010 bis etwa 0,040 Grm. desselben in Lösung, während der Rest mit dem Eisenoxydhydrat eine unlösliche Verbindung eingeht (im letzten Falle etwa $3\,Fe_2O_3 . AsO_3$), der aber durch Einwirkung von überschüssigem Wasser etwas Säure entzogen wird, was bei der überbasischen Verbindung nicht der Fall ist. Bei Anwendung von 5 Grm. Arsenik auf 100 flüssiges Hydrat bildet sich das basische Salz ($Fe_2O_3 . AsO_3$) als ein mehr gelblicher,

[1]) Die narkotischen Genussmittel und der Mensch, Nürnberg 1855. — [2]) Polyt. Centralbl. 1845, S. 347; 1846, S. 719; 1847, S. 128; 1848, S. 449. — [3]) Das Eisenoxydhydrat, ein Gegengift der arsenigen Säure. Göttingen, Dieterich, 1834.

Digitized by Google

sich schwieriger absetzender Niederschlag, welcher sich auch nicht kla filtriren lässt.

Das neutrale wie das basische Eisenoxydsalz sind also unlöslic in Wasser, aber nur dem überbasischen wird durch Wasser keine Säur mehr entzogen.

Statt des Eisenoxydhydrats, welches mit der Zeit an Wirksamkei abnimmt, hat Fuchs in Wien ein Gemenge von Eisenoxydhydrat mi Magnesiahydrat und schwefelsaurer Magnesia als Antidot vorgeschlage welches er bereitet, indem er schwefelsaures Eisenoxyd mit über schüssiger gebrannter Magnesia im Augenblick des Gebrauches fäll und das Gemenge, ohne es auszuwaschen, verwendet. Der Vorzu dieses Mittels liegt darin, dass es nicht vorräthig gehalten zu werde braucht, sondern im Augenblicke des Bedarfes schnell gemischt werde kann, sobald eine passende Lösung von Eisenchlorid oder schwefel saurem Eisenoxyd und gebrannte Magnesia vorräthig sind. Die ge brannte Magnesia bietet vor dem Ammoniak als Fällungsmittel di Vortheile, dass auch ein stärkerer Ueberschuss derselben nicht hinder lich ist, und dass auch die Gegenwart von Chlormagnesium oder schwe felsaurer Magnesia durch die Wirkung auf den Darmcanal eher vor theilhaft als unzweckmässig ist. Es bedarf also hier nicht des Auswa schens wie beim Fällen mit Ammoniak. Zur Darstellung der Eisen oxydlösung werden 100 Grm. Eisenvitriol mit 100 Grm. Wasser 19 Grm. concentrirter Schwefelsäure und etwa 25 Grm. Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht erhitzt, nach vollständiger Oxydation des Eisens wird die Flüssigkeit abgedampft bis zur Vertreibung der Salpetersäure, und darauf das Ganze mit Wasser zum Gewichte von 200 Grm. verdünnt. 100 Grm. dieser Flüssigkeit werden mit 800 Grm. Wasser und 37,5 Grm. schwach gebrannter Magnesia gemischt. — 100 Thle. dieser gelblichen trüben Flüssigkeit enthalten 1,52 Grm. wasserfreies Eisenoxyd, 3,5 schwefelsaure Magnesia und 2,8 gebrannte Magnesia, oder in einer Unze der Flüssigkeit sind etwa 7,3 Gran Eisenoxyd, 17 Gran schwefelsaure Magnesia und 13,5 Gran gebrannte Magnesia.

Mohr schlägt vor, 1 Thl. krystallisirtes Eisenchlorid in 16 Thln. Wasser zu lösen, und mit 1 Thl. *Magnesia usta* zu versetzen. Es ist wesentlich, dass die Magnesia nicht zu stark gebrannt sei, weil sie sonst weniger schnell und in geringerer Menge die arsenige Säure unlöslich macht, als wenn sie bei nur mässiger Glühhitze gebrannt und daher recht locker ist. 100 Grm. von der Flüssigkeit in der Stärke, wie sie Fuchs angiebt, fällen in wenigen Minuten etwa 0,5 Arsenik, d. i. dreimal soviel, als das in derselben enthaltene Eisenoxydhydrat für sich gefällt haben würde. Die Magnesia für sich würde die anderen $^2/_3$ des Arseniks auch nicht fällen, so dass hier das Gemenge viel stärker wirkt, als die Gemengtheile für sich; möglich dass das auf dem Magnesiahydrat fein vertheilte Eisenoxydhydrat hier besonders kräftig wirkt.

Auch wenn die arsenige Säure mit Alkalien verbunden ist, wird sie durch Eisenoxydhydrat, sowie durch das Gemenge desselben mit Magnesia vollkommen unlöslich gemacht; selbst wenn die Säure zuerst mit einem bedeutenden Ueberschusse von kohlensaurem Alkali oder von Ammoniak versetzt war, wurde sie von derselben Menge Eisenoxydhydrat, oder dem Gemenge desselben mit Magnesia, gefällt, wie bei Abwesenheit alles Alkalis. Man hat gewöhnlich angenommen, dass, um arsenigsaures Kali zu fällen, ein Gemenge von essigsaurem Eisenoxyd mit

Digitized by Google

Oxydhydrat genommen werden muss, und das ist in den meisten Pharmacopöen vorgeschrieben; Versuche haben gezeigt, dass, wie angegeben, die Oxydhydrate für sich die arsenige Säure, auch bei Gegenwart von Alkalien, vollständig fällen, und auch Bunsen und Berthold hatten schon vorgeschrieben, bei dem Eisenoxydhydrat einen geringen Ueberschuss von Ammoniak zu lassen, damit dieses zuerst die Lösung des festen Arseniks und dadurch seine Verbindung mit Eisenoxyd vermittele. Besondere Versuche haben aber weiter gezeigt, dass, wenn dem Eisenoxydhydrat zuerst etwas Essigsäure zugesetzt wird, seine Fähigkeit, eine bestimmte Menge Arsenik zu binden, in demselben Grade abnimmt, als mehr Essigsäure zugesetzt wird (Fehling).

Nachdem es constatirt war, dass Eisenoxydhydrat im Stande sei, bei chemischen Versuchen in Gläsern den Arsenik in unlösliche Verbindung überzuführen, blieb noch übrig, die Wirksamkeit dieses Antidots zuerst an Thieren zu versuchen. Das ist nun von vielen Seiten und mit glücklichem Erfolg geschehen; auch haben vielfache Erfahrungen bei vorgekommenen Vergiftungen an Menschen seit mehr als 20 Jahren die Wirksamkeit des Eisenoxydhydrats bewiesen. Bei Versuchen an Thieren hat auch das Fuchs'sche Mittel sich als Antidot gegen arsenige Säure wie gegen arsenigsaures Kali bewährt, und es ist daher nicht zu zweifeln, dass es, wenn zur rechten Zeit angewendet, auch im menschlichen Körper die arsenige Säure in unlösliche Verbindung überführen, und so unschädlich machen werde (Zeller[1]).

Arsenigsaure Salze. Die arsenige Säure verbindet sich mit Basen zu sauren, neutralen oder basischen Salzen, welche bis jetzt nur wenig untersucht sind. Die Salze $RO.AsO_3$ werden als neutrale betrachtet; die basischen Salze sind $2RO.AsO_3$ und $3RO.AsO_3$. Die Säure löst sich in Kali- und Natronlauge in jeder Menge auf, ohne das Alkali zu neutralisiren; die concentrirten Auflösungen zerlegen sich an der Luft durch die Einwirkung der Kohlensäure, und man erhält daraus nach längerer Zeit sehr grosse und vollkommen ausgebildete Octaëder von freier Säure. In wässerigem Ammoniak löst sich die Säure leichter als im Wasser; beim Verdampfen der Auflösung bleibt sie ammoniakfrei zurück.

Kalk, Baryt und Strontian lösen sich auf, wenn sie mit Wasser und überschüssiger arseniger Säure gekocht werden; aus diesen Auflösungen schlägt Kalk-, Baryt- und Strontianwasser basische Salze in Gestalt von weissen Flocken nieder. Diese Niederschläge lösen sich in Säuren und Ammoniaksalzen auf; aus diesem Grunde kann die arsenige Säure aus Flüssigkeiten, welche Ammoniaksalze enthalten, durch diese Basen nicht gefällt werden.

Die übrigen arsenigsauren Salze sind im Wasser unlöslich, sie werden durch Zersetzung eines löslichen arsenigsauren Salzes mit den Auflösungen der entsprechenden Metalloxydsalze dargestellt. Alle basischen Salze sind in Säuren löslich, wenn diese mit der Basis kein unlösliches Salz bilden; manche lösen sich in überschüssiger arseniger Säure auf. Die Auflösungen der Salze, deren Basen in Säuren oder in Wasser lösliche Schwefelmetalle bilden, verhalten sich zu Schwefelwasserstoff genau wie Auflösungen von arseniger Säure (s. S. 292);

---

[1]) Schwefelsaures Eisenoxyd mit gebrannter Magnesia als Gegenmittel gegen arsenige Säure. Inaugural-Dissertation. Tübingen, 1853.

Digitized by Google

bei den übrigen schlägt sich mit Arsensulfür das in Säuren unlösliche Schwefelmetall nieder, aus welchem Niederschlage ersteres durch Ammoniak ausgezogen werden kann. Die meisten arsenigsauren Salze werden durch Glühen zersetzt in Arsen, das sich sublimirt, und in ein arsensaures Salz; bei Zusatz von Kohle allein oder von Borsäure mit Kohle ist die Zersetzung und Abscheidung des Arsens meistens vollkommen.

Die arsenigsauren Alkalien fällen essigsaures Eisenoxyd rostfarben, Eisenoxydulsalze grünlichgelb, die Bleisalze weiss, Kupferoxydsalze zeisiggrün, Kobaltoxydulsalze pfirsichblüthroth, Nickeloxydulsalze hellgrün. Salpetersaures Silberoxyd giebt damit einen gelben, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag; salpetersaures Quecksilberoxydul giebt auch in verdünnten Salzlösungen eine weissliche Fällung. Diese Niederschläge sind alle in stärkeren Säuren löslich; die Salze des Eisenoxyds, des Kobalt- und Nickeloxyduls, des Kupfer- und Silberoxyds lösen sich auch in Ammoniak. Das arsenigsaure Kupferoxyd giebt mit Ammoniak eine farblose Lösung, welche Kupferoxydul und Arsensäure enthält. Das Kupferoxydsalz löst sich auch in Kali oder Natron, beim Erhitzen bildet sich aber schnell Arsensäure und Kupferoxydul scheidet sich ab.

Vermischt man die arsenigsauren Salze mit Salmiak und glüht sie, so entweicht Chlorarsen, und wenn die Chlorverbindung der Basis nicht flüchtig ist, bleibt sie als Chlormetall zurück (Rose). Die arsenigsauren Salze mit alkalischer Basis sind in jedem Verhältniss in Wasser löslich, die der alkalischen Erden lösen sich sehr wenig in Wasser, aber leicht in verdünnten Säuren, die der schweren Metalloxyde sind in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Säuren.

Viele in Wasser unlösliche Oxyde werden aus ihrer Verbindung mit arseniger Säure durch Kali nicht gefällt, so ist das arsenigsaure Eisenoxyd leicht löslich in Kali. Aehnlich verhalten sich die meisten schweren Metalloxydsalze, man muss daher annehmen, dass sie leicht Doppelsalze mit arsenigsaurem Kali bilden (Reynoso [1]).

Arsenigsaures Ammoniumoxyd, $2\,NH_4O\,.\,AsO_3$ (nach Stein). Es entsteht, nach Pasteur, wenn man arsenige Säure mit höchst concentrirtem Ammoniak übergiesst. Unter schwacher Temperaturerhöhung bildet sie eine harte, fest am Glase sitzende Masse, die unter dem Mikroskop aus sechsseitigen Tafeln, dem prismatischen System angehörend, erscheint. Es kann nur in Berührung mit Ammoniak bestehen; es ist unlöslich in Alkohol und Aether, und verliert an der Luft rasch das Ammoniak. Silbersalze fällen daraus einen gelben Niederschlag, $2\,AgO\,.\,AsO_3$, und die Lösung wird sauer. Schwaches Ammoniak löst etwas mehr Säure auf als Wasser, beim Verdampfen krystallisirt aber reine Säure.

Arsenigsaures Antimonoxyd entsteht bei der Digestion von Antimonmetall mit flüssiger Arsensäure, wodurch leztere zu arseniger Säure reducirt wird. Wasser schlägt das Salz nieder (Berzelius). Wird Antimonsäure mit Arsen erhitzt, so entsteht eine durchsichtige, glasartige Masse, die ebenfalls dasselbe Salz ist.

Giesst man in die Auflösung des arsenigsauren Antimonoxyds eine Lösung von arseniger Säure in viel überschüssiger Kalilauge, so ent-

[1]) Compt. rend. T. XXXI, p. 68.

Digitized by Google

steht kein Niederschlag, das einmal gefällte arsenigsaure Antimonoxyd ist aber in dem arsenigsauren Kali nicht löslich. Eben so verhalten sich das Kobalt- und Nickelsalz (Reynoso).

Arsenigsauren Baryt, $BaO.AsO_3$, erhält man, nach Filhol, leicht durch Vermischen einer Lösung von Chlorbarium mit dem sauren Kalisalze. Erst nach einigen Stunden bildet sich eine gallertige Masse oder dendritische Verästelungen ohne Spur von regelmässiger Krystallisation. In diesem Zustande ist er leicht löslich in Wasser, nach dem Trocknen sehr wenig löslich. Eben so erhält man ihn, wenn man die von der Gallerte abfiltrirte Flüssigkeit erhitzt, wo er als schwer lösliches Pulver niederfällt. Die gallertartige Verbindung scheint demnach wasserhaltig zu sein.

Nach Stein erhält man ein der Formel $2BaO.AsO_3 + 4HO$ entsprechendes Salz, wenn man in die wässerige Lösung von arseniger Säure Barytwasser tröpfelt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Auf Zusatz von Alkohol vermehrt sich derselbe etwas. Man wäscht ihn mit verdünntem Alkohol aus. 2 Aeq. Wasser entweichen schon bei 100° C., die übrigen erst bei einer Temperatur, bei der auch Arsen verflüchtigt wird.

Nach Gmelin fällt eine concentrirte Lösung von arseniger Säure gesättigtes Barytwasser sogleich, bei grösserer Verdünnung erst später oder gar nicht. Arsenigsaures Ammoniak fällt erst nach längerer Zeit Chlorbariumlösung (H. Rose).

Arsenigsaures Bleioxyd, $PbO.AsO_3$, erhält man durch Fällung von Bleizuckerlösung mit dem sauren Kalisalz, oder mit arseniger Säure (Filhol). Auch wenn man Bleizuckerlösung mit Ammoniak fällt, welches in der Wärme mit arseniger Säure gesättigt worden ist, entsteht ein weisses Pulver von derselben Zusammensetzung, welches aber Wasser enthält, trocken gerieben sehr elektrisch wird, beim Erhitzen unter Verlust von etwas arseniger Säure und Wasser zu einem gelblichen Glase schmilzt (Berzelius). Dieses Salz ist in Wasser etwas löslich. In Kalilauge ist es unlöslich, aber löslich in Natronlauge.

Das basische Salz, $2PbO.AsO_3$, bildet sich, nach Filhol, durch Niederschlagen von Bleizuckerlösung mit dem basischen Kalisalze, oder, nach Berzelius, durch Fällung von Bleiessig mit ammoniakalischer Lösung von arseniger Säure. Es ist ein weisses, Wasser enthaltendes, in reinem, wie in Ammoniaksalze enthaltendem Wasser unlösliches, in der Wärme zu einem gelblichen Glase schmelzendes Pulver. Nach Simon erhält man es als schwefelgelbes, leicht schmelzendes, einen bedeutenden Hitzegrad ohne Zersetzung ertragendes Glas, wenn man über glühendes Bleioxyd den Dampf von arseniger Säure leitet.

Kühn erhielt ein Salz von der Zusammensetzung $3PbO.AsO_3$, indem er basisch essigsaures Bleioxyd durch eine siedende Lösung von arseniger Säure fällte.

Arsenigsaures Eisenoxyd. Es sind verschiedene Sättigungsgrade der arsenigen Säure mit Eisenoxyd bekannt. Digerirt man frischgefälltes Eisenoxydhydrat mit einer concentrirten Lösung von arseniger Säure, so wird dieselbe, wenn zehnmal so viel trockenes Oxyd als arsenige Säure hinzugebracht worden ist, vollständig aus der Flüssigkeit entfernt (Bunsen). Bei weniger Oxydhydrat ist die Fällung nicht ganz, aber beinahe vollständig; es bilden sich hier ba-

Digitized by Google

sische Verbindungen, $3 Fe_2O_3 . AsO_3$ u.a.; Wasser entzieht ihnen etwa Säure. Bei Anwendung von hinreichend arseniger Säure bildet sich ein gelblicher schwierig sich absetzender Niederschlag (s. S. 293). Wegen dieser vollständigen Bindung der arsenigen Säure durch überschüssiges Eisenoxydhydrat ist dieses als das sicherste Gegengift bei Vergiftungen mit arseniger Säure zu empfehlen.

Behandelt man die Lösungen von arseniger Säure oder arsenigsaurem Alkali mit essigsaurem Eisenoxyd, so erhält man einen ockergelben, dem Oxydhydrat ähnlichen Niederschlag, der zu einer braunen Masse mit fettglänzendem, muscheligem Bruch eintrocknet und beim Zerreiben ein gelbes Pulver giebt, dessen Zusammensetzung der Formel $4 Fe_2O_3 . AsO_3 + 5 aq.$ entspricht; beim Erhitzen verliert e Wasser und den grössten Theil der Säure, jedoch nie die ganze Meng (Bunsen). Nach Simon soll alle Säure verflüchtigt werden. Wasser entzieht dem Salze etwas Säure; starke Mineralsäuren lösen e vollständig. Schwefelsaures Eisenoxyd oder Eisenchlorid werden durch freie arsenige Säure auch nicht, wohl aber, nach Guibourt, durch arsenigsaures Kali gefällt als rostfarbiger, zu einer harten Masse eintrocknender, nach der Formel $2 Fe_2O_3 . AsO_3 + 7 HO$ zusammengesetzter Niederschlag. Damour giebt an, dass dieses Salz theilweise mit Rostfarbe von Kalilauge gelöst werde; bei langsam gesteigerter Hitze schmelze es, ehe es die arsenige Säure verliere.

Eine der Formel $2 Fe_2O_3 . AsO_3 + 7 HO$ entsprechende Verbindung erhält man ebenfalls, wenn Eisenvitriollösung durch Königswasser oxydirt, mit Ammoniak neutralisirt und durch Natronlauge gefällt wird, die man kochend mit arseniger Säure gesättigt und durch Abkühlen von dem Ueberschuss der letzteren befreit hat. Der Niederschlag des basisch-arsenigsauren Eisenoxyds entsteht erst nach 12 Stunden, ist rostgelb nach dem Trocknen rubinroth, durchsichtig, hart, von gelbem Pulver löslich in Natronlauge, durch Kohlensäure daraus nicht fällbar. Verdampft man diese Lösung zur Trockne, so erhält man eine rothe Masse die in Wasser vollkommen löslich geblieben ist.

Arsenigsaures Eisenoxydul: $2 FeO . AsO_3$. Arsenige Säure in Ammoniak gelöst, giebt mit Eisenvitriol einen grünlichweissen, beim Auswaschen an der Luft ockergelb werdenden Niederschlag. In wässerigem Ammoniak ist die nicht oxydirte Verbindung löslich. Bei trockener Destillation entweicht zuerst Wasser, dann schmilzt die Masse, arsenige Säure sublimirt und es bleibt ein rostfarbener Rückstand.

Arsenigsaures Kali, 1) neutrales: $KO . AsO_3$, wird nach Pasteur erhalten, wenn man das saure Salz längere Zeit mit kohlensaurer Kalilösung kocht, wobei Kohlensäure entweicht. Es bleibt ein in Alkohol wenig lösliches Salz, welches nach öfterem Schütteln mit Alkohol als syrupartige Masse zurückbleibt. Filhol konnte dies Salz nicht rein erhalten.

2) Saures Salz, $KO . 2 AsO_3 + 2 HO$. Pasteur erhielt dieses Salz krystallisirt, indem er Kalilauge mit überschüssiger arseniger Säure kochte, wodurch eine alkalisch reagirende Flüssigkeit entsteht die mit Silbersalzen einen gelben Niederschlag ($2 AgO . AsO_3$) von arsenigsaurem Silberoxyd, gemengt mit arseniger Säure, giebt, während die Flüssigkeit sauer wird. Versetzt man die alkalische Flüssigkeit mit Alkohol, so wird sie dick und trübe, nach einigen Tagen bilden sich an den Gefässwänden rechtwinkelige, gerade Pris-

Digitized by Google

men, und nach noch längerer Zeit gesteht das Ganze zu einer Salzmasse. Bei 100° C. entweicht nur 1 Aeq. Wasser. Hiernach wäre das zurückbleibende Wasser vielleicht als basisches zu betrachten, $KO . HO . 2AsO_3 + aq$.

3) Basisches Salz, $2KO . AsO_3$, erhält man durch Versetzen des neutralen Salzes mit überschüssiger Kalilauge und Fällung durch Alkohol. Es ist in Wasser sehr löslich, liefert mit Silbersalzen den gelben Niederschlag $(2AgO . AsO_3)$, wobei jedoch die Flüssigkeit nicht sauer wird, sondern neutral bleibt.

Arsenigsaures Jodkalium. Die Lösungen von Jodkalium und arseniger Säure oder arsenigsaurem Kali zusammen gemischt, geben weisse, in Wasser sehr wenig lösliche Niederschläge nach der Formel $KI + 3AsO_3$ zusammengesetzt. Bei Anwendung reiner arseniger Säure wird dieselbe vollständig, bei Anwendung von arsenigsaurem Kali nur theilweise gefällt, indem etwas in dem überschüssigen Kali gelöst bleibt. Eine 315° C. übersteigende Temperatur, sowie Erhitzen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure zerlegen die Verbindung. Sie ist in 19 Thln. siedenden Wassers löslich (Emmet).

E. Harms [1]) hat gefunden, dass es noch zwei andere Salze der Art giebt. Löst man die vorige Verbindung in nur wenig siedendem Wasser, setzt das 3- bis 4fache Volumen heissen Weingeistes hinzu, und leitet Kohlensäure hinein, bis sich die Wandungen des Gefässes mit einer Salzhaut zu überziehen anfangen, so scheidet sich eine syrupartige Flüssigkeit ab, die mit Säuren stark aufbraust und ausser dem Kohlensäuresalz noch erhebliche Mengen von Jod und arseniger Säure enthält. Durch Eindampfen dieser syrupartigen Lösung erhält man eine fein krystallisirte Verbindung von der Zusammensetzung $KI + 3(KO . HO . AsO_3)$.

In Wasser, wie in Weingeist, ist das Salz ziemlich leicht löslich, die heiss gesättigte Lösung setzt beim Erkalten warzenförmige Massen ab, die selbst unter dem Mikroskop nichts Krystallinisches erkennen lassen, zusammengesetzt nach der Formel $KI + KO . HO + AsO_3$.

Diese Verbindung verhält sich gegen die Salze der alkalischen Erden und Metalle wie eine Mischung von Jodkalium und arsenigsaurem Kali. Concentrirte Schwefelsäure fällt daraus einen rothen oder gelblichrothen Niederschlag von Arsenjodid.

Lässt man durch die heiss gesättigte Lösung dieses Salzes einen Strom von Kohlensäure gehen, so scheidet sich ein weisses, pulverförmiges Salz ab, $KO . HO + 3AsO_3$. Diese Verbindung ist schwer löslich, reagirt alkalisch und entwickelt beim Erhitzen in einem engen Glasrohr, ausser Wasserdampf und metallischem Arsen, noch eine reichliche Menge von arseniger Säure. Joddämpfe zeigen sich nur dann, wenn Luft hinzutreten kann.

Arsenigsaurer Kalk. Durch Versetzen der verschiedenen Kalisalze mit Chlorcalcium erhielt Filhol zwar Niederschläge, aber nicht von constanter Zusammensetzung.

Das neutrale Salz soll man, nach Simon, erhalten, wenn Chlorcalciumlösung mit Ammoniak, das mit arseniger Säure gesättigt ist, gefällt wird. Man fügt noch etwas Ammoniak hinzu, wodurch der

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 371.

Digitized by Google

Niederschlag vermehrt wird und wäscht aus. Hierbei löst sich abe viel davon auf, da dies Salz nicht unlöslich in Wasser ist.

Wenn man dagegen eine wässerige Lösung von arseniger Säur mit überschüssigem Kalkwasser versetzt, so fällt ein weisses, schwere Pulver ($2CaO . AsO_3$ mit Wasser) nieder, welches in Wasser seh schwer, in Ammoniaksalzen aber, namentlich bevor es getrockne wurde, sehr leicht löslich ist. Von Wasser sind 3000 bis 4000 Thle. zu Lösung nöthig, auch Chlorkalium und Chlornatrium vermehren di Löslichkeit. Die Luft zersetzt die Verbindung, indem kohlensaure Kalk und freie arsenige Säure entstehen.

Nach Stein soll auf diese Weise ein Gemisch von basischen Salze erhalten werden. Dasselbe ist in freier arseniger Säure leicht auflöslich Setzt man jedoch nicht so viel hinzu, dass alles gelöst wird, so ist de Rückstand der Formel $3CaO . 2AsO_3 + 3HO$ entsprechend zusam mengesetzt. Bei 100° C. entweicht 1 Aeq. Wasser, der Rest erst be einer die Zersetzung des Salzes selbst bewirkenden Temperatur.

Nach Kühn[1]) fällt eine siedende Lösung von arseniger Säure au überschüssigem Kalkwasser das Salz $3CaO . AsO_3$.

Arsenigsaures Kobaltoxydul, $3CoO . 2AsO_3 + 4HO$, wir aus Kobaltchlorür in gleicher Weise wie das Nickelsalz dargestellt.

Arsenigsaures Kupferoxyd, 1) neutrales. Wenn man koh lensaures Kupferoxyd mit Wasser und arseniger Säure digerirt und di Auflösung abdampft, so erhält man ein gelbgrünes Salz, welches wede durch Alkalien noch durch Säuren gefällt wird. Dies scheint da neutrale Salz $CuO . AsO_3$ zu sein.

2) Basisches Salz: $2CuO . AsO_3$. Dies Salz wird erhalte durch Fällung von Kupfervitriol mit arsenigsaurem Kali, oder vo Kupferoxyd-Ammoniak mit wässeriger arseniger Säure. Es ist ei zeisiggrüner Niederschlag (Scheel'sches Grün), der sich farblos i überschüssigem Ammoniak löst als Arsensäure und Kupferoxydu Beim Erhitzen entweicht Wasser, arsenige Säure, und ein Gemeng von Arsenkupfer und Kupferoxyd bleibt zurück. In einer Lösung vo arseniger Säure in überschüssigem Kali löst es sich leicht mit blaue Farbe. Die Lösung zersetzt sich bald in niederfallendes Kupfer oxydul und arsensaures Kali. Glühendes Kupferoxyd verbindet sich nicht mit darübergeleiteten Dämpfen von arseniger Säure.

Arsenigsaures Kupferoxyd, früher als Scheel'sches Grün bezeich net, bildet in Verbindung mit essigsaurem Kupferoxyd den Hauptbe standtheil vieler grünen Farben. (Siehe Grün, Schweinfurter, wo sich mehreres über grüne Arsenfarben findet.) Aehnlich wie mit essigsaurem Kupferoxyd giebt es auch mit buttersaurem Kupferoxyd eine Doppel verbindung (Wöhler).

Arsenigsaure Magnesia. Bei Vermischung der Lösungen von schwefelsaurer Magnesia mit saurem arsenigsauren Kali bildet sich i der Kälte kein Niederschlag, auch nicht nach langer Zeit, aber beim Erhitzen der Flüssigkeit entsteht er reichlich. Filhol fand denselben jedoch wechselnd in der Zusammensetzung. Gebrannte Magnesia mi arseniger Säure gekocht, nimmt etwas davon auf, aber es kann kein bestimmte Sättigungsstufe erreicht werden. Wenn über glühende Magnesia Arsenigsäuredampf geleitet wird, so sättigt sie sich damit

[1]) Liebig's Jahresber. 1852, S. 379.

Digitized by Google

ohne dass arsenigsaure Magnesia und Arsen gebildet werden, wenn die Temperatur nicht gar zu hoch war.

Versetzt man schwefelsaure Magnesialösung, der hinreichend Salmiak zugesetzt worden ist, um die Fällung durch freies Ammoniak zu verhindern, mit einer Lösung von arseniger Säure in überschüssigem Ammoniak, so erhält man einen Niederschlag, der, über Schwefelsäure getrocknet, eine der Formel $3\,MgO.AsO_3$ entsprechende Zusammensetzung zeigt. (Stein.)

Arsenigsaures Manganoxydul, $3\,MnO.2\,AsO_3 + 5\,aq.$, bildet sich bei der Fällung von Manganoxydullösung durch arsenigsaures Ammoniak als rosenrother Niederschlag, den man bei abgehaltenem Luftzutritt auswaschen muss, weil er sonst sich rasch oxydirt und braun färbt. Bei 100° C. verliert er 1 Aeq. Wasser. Bei weiterem Erhitzen entweicht arsenige Säure und Arsen, Mangan und arsensaures Manganoxydul bleiben als Rückstand.

Arsenigsaures Natron. Mit Natron sollen, nach Pasteur, dieselben Verbindungen der arsenigen Säure wie mit Kali existiren, nur das saure Salz nicht krystallisirbar sein. Filhol konnte das neutrale Salz nicht rein erhalten.

Arsenigsaures Nickeloxydul, $2\,NiO.AsO_3$, entsteht auf Zusatz von arsenigsaurem Kali zu einer Lösung von einem Nickeloxydulsalz.

Ein weniger basisches Salz, $3\,NiO.2\,AsO_3 + 4\,HO$, entsteht, nach Girard[1]), wenn man Chlornickel, welches mit stark überschüssigem Chlorammonium zusammen aufgelöst wurde, rasch mit arsenigsaurem Kali vermischt. Es färbt sich dann die Flüssigkeit zuerst blau, ohne einen Niederschlag zu geben, und Ammoniak entwickelt sich, nach einigen Augenblicken trübt sie sich unter Ausscheidung eines grünlichweissen Niederschlages von der oben angegebenen Zusammensetzung, der beim Trocknen bei 110° C. 10,3 Procent oder 4 Aequivalente Wasser verliert. An der Luft erhitzt, verliert es zuerst den Gehalt an Wasser, giebt dann ein Sublimat von arseniger Säure und lässt gelbes unschmelzbares Pulver, arsensaures Nickeloxydul, zurück, entsprechend der Gleichung $3\,NiO.2\,AsO_3 + 2\,O = 3\,NiO.AsO_5 + AsO_3$.

Durch Salpetersäure wird das arsenigsaure Nickeloxydul zu arsensaurem Salz, durch Salzsäure zu arseniger Säure und Chlornickel; es löst sich in Ammoniak zu violetter Flüssigkeit.

Arsenigsaures Quecksilberoxyd. Salpetersaures Quecksilberoxyd wird durch arsenige Säure als weisses Pulver gefällt, welches in arsenigsaurem Kali mit brauner Farbe löslich ist. Enthält die Lösung überschüssiges Kali, so tritt fast augenblicklich Reduction und Ausscheidung des Metalls ein. Auch in Salpetersäure ist das arsenigsaure Quecksilberoxyd löslich.

Arsenigsaures Quecksilberoxydul. Es entsteht bei der Digestion von Arsensäure mit Quecksilber, oder durch doppelte Zersetzung als weisser, in freier Salpetersäure löslicher Niederschlag.

Arsenigsaures Silberoxyd, 1) $2\,AgO.AsO_3$, bildet sich als gelber Niederschlag bei der Fällung von Silbersalzen mit arsenigsauren Salzlösungen (s. d. Kalisalze). Das Salz wird an der Luft

[1]) Compt. rend. T. XXXIV, p. 918, u. Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXIV, S. 254.

Digitized by Google

allmälig dunkelgrau, im Licht schwärzt es sich allmälig. Beim Erhitze soll es, nach Simon, Wasser abgeben, dann arsenige Säure, währen ein Gemenge von arsensaurem Silberoxyd und metallischem Silber zu rückbleibt. Eine andere Silberoxydverbindung erhält man, nach Filho wenn man mit arseniger Säure gesättigtes Ammoniak mit in Ammonia gelöstem salpetersauren Silberoxyd versetzt, als zeisiggelbes, am Licht schnell grün werdendes Pulver. Bei 140° bis 150°C. wird es plötzlic schwarz, ohne viel an Gewicht zu verlieren, bei stärkerer Hitze schmil es und verliert arsenige Säure.

Das arsenigsaure Silberoxyd ist in Essigsäure leicht löslich (Un terschied von phosphorsaurem Silberoxyd); es löst sich auch in Kali die Lösung wird durch Chlorkalium nicht gefällt, im Gegenthe vermag sie frischgefälltes Chlorsilber zu lösen. Sie scheidet langsa metallisches Silber aus, indem arsensaures Kali gebildet wird. Wen die Lösungen von Palladium- und Platinchlorid mit arsenigsaure Kali und dann mit arsenigsaurem Silberoxyd-Kali versetzt werden, s scheiden sich die erstgenannten Metalle rasch im regulinischen Zustand ab (Reynoso).

2) $3\,AgO\,.\,2\,AsO_3$. Das salpetersaure Silberoxyd giebt bei Gege wart eines grossen Ueberschusses von salpetersaurem Ammoniak a tropfenweisem Zusatz von arsenigsaurem Kali unter Ammoniakentwick lung einen weissen Niederschlag, $3\,AgO\,.\,2\,AsO_3$. Dieses Salz schwär sich am Licht, es löst sich in Ammoniak und in einem Ueberschuss vo arsenigsaurem Kali; es wird beim Erhitzen schwarz, giebt ein Sublima von arseniger Säure und hinterlässt einen schön rothen schmelzbare Rückstand (E. Harms a. a. O.).

Arsenigsaurer Strontian: $SrO\,.\,AsO_3 + 4\,HO$. Wässerig arsenige Säure wird durch Strontianwasser nicht gefällt; arsenigsaure Kali durch Chlorstrontium erst nach einigen Tagen. Arsenigsaures Am moniak giebt mit Strontianwasser aber alsbald einen weissen flockige Niederschlag, der in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Durch Ver dampfung der wässerigen Lösung erhält man das Salz in kleinen Kry stallen. In Weingeist ist es sehr wenig löslich. Bei 100° C. verlier es 1 Aeq. Wasser.

Arsenigsaures Zinnoxydul und Zinnoxyd sind weiss Niederschläge; letzteres ist eine schwer schmelzbare Verbindung.

Arsensäure.

Arseniksäure *Acid arsenique*, *Acidum arsenicum*. Die Arsen säure, zuerst von Scheele dargestellt, ist die höchste Oxydationsstuf des Arsens. Formel: AsO_5.

Sie wird dargestellt aus der arsenigen Säure entweder durch Digestion mit Salpetersäure, oder rascher, wenn man 4 Thle. arsenige Säure mit 1 Thl. Chlorwasserstoffsäure erwärmt, und nach und nach 12 Thle. Salpetersäure hinzufügt (Mitscherlich). Es entwickelt sich hierbei immer etwas Chlorarsen, deshalb muss die Operation in einer Retorte unter einem gut ziehenden Rauchfange vorgenommen werden.

Leitet man in eine Lösung von arseniger Säure Chlorgas, so entsteht neben Salzsäure ebenfalls Arsensäure. Die erhaltene Auflösung der Arsen säure wird eingedampft, beim Vorhandensein von Salzsäure mit der nöthigen Vorsicht, die concentrirte Flüssigkeit verdampft man im Platintiegel

Digitized by Google

zur Trockne und erhitzt endlich zum Schmelzen, doch nicht zu stark, weil die Säure sonst in Sauerstoff und arsenige Säure zerfällt.

In neuester Zeit ist die Arsensäure von Kopp[1]) im Grossen dargestellt, und zugleich sind von ihm die verschiedenen Hydrate zuerst näher untersucht. Es wurden zu 400 Kilogr. Arsenik nach und nach 300 Kilogr. Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht gesetzt; es findet schon durch die Einwirkung eine starke Erhitzung statt; nach 24 Stunden wird eine flüssige Lösung von der Consistenz wie Schwefelsäurehydrat erhalten, welche nach Zusatz von nur wenig Salpetersäure keine arsenige Säure mehr enthielt. Beim längeren Stehen der Lösung bei 15° C. scheidet sich wasserhaltendes Arsensäuretrihydrat $3HO.AsO_5 + HO$ ab in klaren durchsichtigen Krystallen, längliche Prismen oder rhomboidale Blättchen bildend; sie zerfliessen schnell an der Luft, und lösen sich leicht in Wasser unter starker Temperaturerniedrigung. Das Krystallwasser, aber auch das basische Wasser lässt sich durch Erhitzen abscheiden, theilweise oder ganz, wodurch die drei Hydrate und das Anhydrid der Arsensäure dargestellt werden können.

Arsensäuretrihydrat, $3HO.AsO_5$, wird beim Erhitzen der krystallisirten Säure auf 100° C. erhalten; die Masse schmilzt zuerst, worauf sich bald ein krystallinischer Niederschlag bildet; dieser ist das Trihydrat. Dieselbe Verbindung wird auch in grossen durchsichtigen Krystallen erhalten, wenn eine concentrirte Lösung von Arsensäure einer starken Kälte einige Zeit ausgesetzt wird; dieses Hydrat löst sich leicht und ohne Temperaturveränderung in Wasser.

Arsensäurebihydrat, $2HO.AsO_5$, bildet sich, wenn die krystallisirte Säure einige Zeit auf 140° bis 180° C. erhitzt wird; es scheidet sich in harten glänzenden Krystallen ab, während eine Mutterlauge bleibt, die bei 16° C. ein specif. Gewicht von 2,36 hat. Das Bihydrat löst sich noch ziemlich leicht in Wasser, aber unter starker Temperaturerhöhung.

Arsensäuremonohydrat, $HO.AsO_5$, bildet sich beim Erhitzen der vorigen Krystalle auf 200° C., zuletzt auf 206° C., wobei die Masse plötzlich unter starker Entwickelung von Wasserdampf teigig und zu einer weissen perlmutterglänzenden Masse wird, welche dann hauptsächlich aus dem Monohydrat besteht. Es löst sich nur langsam in kaltem, ziemlich leicht in warmem Wasser und hier dann unter starker Wärmeentwickelung.

Wasserfreie Arsensäure, Arsensäureanhydrid, AsO_5, wird durch Erhitzen der Hydrate bis zum Dunkelrothglühen erhalten; sie bleibt hier als eine weisse Masse zurück, die nicht auf Lackmus reagirt, sie ist kaum löslich in Wasser oder Ammoniak; selbst an feuchter Luft zieht sie in mehreren Tagen kaum merkbar Wasser an; sie zerfliesst erst nach längerer Zeit. Die wasserfreie Säure wird beim Rothglühen für sich zersetzt in arsenige Säure und freien Sauerstoff.

Die Lösungen der verschiedenen Arsensäurehydrate und die der wasserfreien Säure verhalten sich vollkommen gleich, sie haben einen sauren metallischen Geschmack und enthalten alle Trihydrat; die anderen Hydrate gehen also beim Auflösen sogleich unter Aufnahme von Wasser in dieses über, worin sich die Arsensäurehydrate wesentlich verschieden zeigen von den Hydraten der Phosphorsäure.

[1]) Compt. rend. de l'ac. T. XLII, p. 1060; Annal. d. chim. et phys. [3.] T. XLVIII, p. 106; Chem. Centralbl. 1856. S. 614.

Digitized by Google

Ob die Arsensäurehydrate vielleicht isomorph sind mit den entsprechenden Phosphorsäurehydraten ist nicht genau bestimmt, aber wahrscheinlich.

Das Verhalten der Arsensäure gegen Kohle, Metalle, Cyankalium etc. ist ganz das der arsenigen Säure (s. diese). Schweflige Säure desoxydirt die Arsensäure unter Bildung von Schwefelsäure (Wöhler, Wackenroder). Sie löst Zink und Eisen auf mit Entwickelung von reinem Wasserstoffgas, die Auflösung des Zinks erstarrt nach und nach, so wie die Flüssigkeit neutral wird, zu einer gelatinösen durchsichtigen Masse; bei Gegenwart von Schwefelsäure zerlegen die genannten Metalle die Arsensäure, es scheidet sich Arsen ab und mit dem freiwerdenden Wasserstoff entwickelt sich Arsenwasserstoff, wie bei der arsenigen Säure.

Schwefelwasserstoff zerlegt die wässerige Arsensäure in der Kälte sehr langsam, bei Gegenwart einer fremden Säure und in der Wärme (60° bis 70° C.) schneller, die Flüssigkeit wird anfänglich gelb und bleibt klar und durchsichtig, nach einigen Stunden setzt sich Arsensulfid (AsS_5) ab, welches sich im Allgemeinen wie der in sauren Lösungen der arsenigen Säure entstehende Niederschlag verhält.

Unterschwefligsaures Natron fällt aus einer salzsauren Lösung von Arsensäure auch Arsenpersulfid (Himly), nach der Gleichung $5\,(NaO.S_2O_2) + AsO_5 = 5\,(NaO.SO_3) + AsS_5$.

Gleich der arsenigen Säure sind die Arsensäure und ihre Salze sehr giftig, doch weniger energisch als jene (Wöhler und Frerichs[1]).

Auf die Haut gebracht, bringt die Arsensäure Wasserbläschen hervor, wie sie bei Verbrennungen entstehen.

In neuester Zeit ist die Arsensäure in grosser Menge statt Weinsäure in der Kattundruckerei verwendet, um in der Chlorkalkküpe auf gefärbtem Grunde weisse Muster hervorzubringen.

Arsensaure Salze. Die Arsensäure ist eine starke Säure und treibt in der Hitze alle flüchtigeren Säuren aus ihren Verbindungen aus. Die Salze der Arsensäure sind zum Theil sehr charakteristisch und bieten namentlich durch ihre Analogie mit den phosphorsauren Salzen grosses Interesse.

Gleich der Phosphorsäure bedarf die Arsensäure zu ihrer Sättigung 3 Aeq. Basis, wovon 2 oder 1 Aeq. durch basisches Wasser vertreten werden können. Analog der Phosphorsäure nennt man gewöhnlich die arsensauren Salze welche 3 Aeq. Basis enthalten, basische; diejenigen mit 2 Aeq. Basis und 1 Aeq. basischem Wasser, neutrale; und endlich die Salze mit 1 Aeq. Basis und 2 Aeq. basischem Wasser, saure arsensaure Salze. Die Auflösung der basischen oder neutralen Salze zeigen meist eine basische oder neutrale, die der sauren Salze saure Reaction.

Beim Erhitzen verlieren die neutralen und sauren arsensauren Salze ihr Wasser, nehmen es jedoch beim Auflösen in Wasser wieder auf. Es sind daher bis jetzt keine der Pyro- oder Meta-Phosphorsäure entsprechenden arsensauren Salze bekannt.

Die arsensauren Salze der Alkalien sind auflöslich in Wasser, von den alkalischen Erden und Metalloxyden sind nur die sauren Salze darin löslich; die neutralen oder basischen Salze lösen sich leicht in freier Arsensäure so wie in Mineralsäuren, weniger leicht in Essigsäure. Die gelösten Erdalkalisalze, und schweren Metalloxydsalze werden d[...]

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 335.

Digitized by Google

her nicht durch freie Arsensäure, wohl aber durch arsensaures Alkali gefällt.

Die neutralen arsensauren Salze von Kalk, Baryt und Strontian sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Ammoniaksalzen, deshalb entsteht in Lösungen, welche neben Arsensäure viel Ammoniaksalze enthalten, kein Niederschlag durch die genannten Fällungsmittel.

Beim Fällen von neutralen arsensauren Alkalien durch Metallsalze bildet sich oft unlösliches basisches Salz ($3\,RO\,.\,AsO_5$), während die Flüssigkeit dann natürlich sauer wird.

Alle in Salpetersäure löslichen arsensauren Salze geben mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag ($3\,PbO\,.\,AsO_5$), welcher, auf Kohle vor dem Löthrohr geglüht, schmilzt und unter heftiger Entwickelung von Arsen reducirt wird. Dieses Verhalten wird als Erkennungsmittel der arsensauren Salze benutzt. Magnesiasalze mit soviel Chlorammonium versetzt, dass Ammoniak keinen Niederschlag verursacht, bringen in arsensauren Salzen einen weissen krystallinischen Niederschlag von arsensaurem Magnesia-Ammmoniak hervor.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in den Salzen der Arsensäure einen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd, leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniakflüssigkeit. Kupferoxydsalze fällen blaugrünes arsensaures Kupferoxyd. Eisenoxydsalze erzeugen einen weissen oder bräunlichweissen Niederschlag von arsensaurem Eisenoxyd, der fast ganz unlöslich in Essigsäure ist, ziemlich leicht von Ammoniakflüssigkeit und kohlensaurem Ammoniak gelöst wird. Eisenoxydhydrat scheidet aus der Auflösung die Arsensäure vollständig oder fast vollständig ab.

Alle arsensauren Salze sind bei gleicher atomistischer Zusammensetzung mit den entsprechenden phosphorsauren isomorph.

Arsensaures Ammoniumoxyd, 1) basisches, $3\,NH_4O\,.\,AsO_5$, scheidet sich bei der Uebersättigung starker Arsensäurelösung mit Ammoniak als schwer lösliches Pulver ab, bei schwachem Erwärmen geht es schnell in das neutrale Salz über.

2) Neutrales, $2\,NH_4O\,.\,HO\,.\,AsO_5$, bildet sich bei der Sättigung concentrirter Arsensäurelösung mit Ammoniak, bis sich ein Niederschlag zu zeigen beginnt, und schiesst bei freiwilliger Verdampfung in grossen rhombisch-prismatischen Krystallen an, deren Lösung alkalisch reagirt. An der Luft verwittern die Krystalle, indem die Hälfte des Ammoniaks, aber kein Wasser weggeht. Beim Erhitzen zerlegen sie sich in metallisches Arsen, Ammoniak, Wasser und Stickgas.

3) Saures, $NH_4O\,.\,2\,HO\,.\,AsO_5$, entsteht bei unvollständiger Sättigung der Säure mit Ammoniak. Es ist zerfliesslich und sehr löslich in Wasser, schiesst aus der Lösung beim freiwilligen Verdampfen in quadratoctaëdrischen Krystallen an. Beim Erhitzen zerlegt es sich in arsenige Säure, metallisches Arsen, Wasser und Stickgas. Die Lösung reagirt sehr sauer.

Arsensaurer Baryt, 1) basischer, $3\,BaO\,.\,AsO_5$, wird durch Fällung von Arsensäure mit überschüssigem Barytwasser erhalten als weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver (Laugier). Am reinsten stellt man es dar durch Fällung des basischen Natronsalzes mit Chlorbarium.

2) Neutraler, $2\,BaO\,.\,HO\,.\,AsO_5 + aq.$ (Mitscherlich), wird erhalten, wenn man eine Lösung von krystallisirtem arsensauren

Digitized by

Natron in eine Chlorbariumlösung tropft, welche letztere aber im Ueberschuss bleiben muss. Der anfangs entstehende Niederschlag verschwindet bald und die neutrale Verbindung setzt sich schuppig krystallinisch ab. Giesst man umgekehrt die Chlorbariumlösung in das Natronsalz, so erhält man ein Gemenge von basischem und neutralem Salz, und die Lösung enthält saures Barytsalz.

3) Saurer, $BaO.2HO.AsO_5$, entsteht, wenn man zu Arsensäure so lange Barytwasser setzt, bis ein Niederschlag sich zu zeigen beginnt. Das Salz ist leicht in Wasser löslich und kann durch Verdampfen in Krystallen erhalten werden. Am besten stellt man dies Salz dar durch Auflösen des neutralen Salzes in Arsensäure, woraus es beim Verdunsten anschiesst. Wendet man einen sehr grossen Ueberschuss der Säure zur Lösung an und verdunstet auf dem Sandbade bis fast zur Trockne, so bleibt beim Wiederauflösen der Masse ein weisses Pulver zurück, nach der Formel $BaO.4HO.2AsO_5$ zusammengesetzt. Die Krystalle des einfach-sauren Salzes werden schon durch kaltes Wasser, dieses Salzpulver wird aber kaum durch kochendes Wasser zerlegt (Setterberg).

Arsensaures Baryt-Ammoniumoxyd, $(2BaO.NH_4O).AsO_5 + HO$, wird, nach Baumann, bereitet, indem man das neutrale Barytsalz mit Ammoniak vermischt und so lange stehen lässt, bis der Niederschlag, der anfangs voluminös flockig ist, krystallinisch geworden.

Nach Mitscherlich entsteht die Verbindung $(BaO.NH_4O.HO)AsO_5$, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Baryt mit Arsensäure und Ammoniak versetzt; wobei sich der anfangs entstehende voluminöse Niederschlag in Krystallnadeln verwandelt.

Arsensaures Bleioxyd, 1) basisches, $3PbO.AsO_5$, fällt nieder, wenn man Bleisalzlösungen in überschüssiges, neutrales, arsensaures Natron tröpfelt, oder das neutrale Bleisalz mit Ammoniak digerirt. Beim Erhitzen wird es jedesmal gelb, schmilzt nicht, sondern backt nur zusammen. Es ist weder in Ammoniak noch in Ammoniaksalzen löslich.

2) Neutrales, $2PbO.AsO_5$, fällt nieder, wenn salpetersaure Bleioxydlösung mit Arsensäure oder mit einer unzulänglichen Menge von neutralem arsensauren Ammoniak, Kali oder Natron versetzt wird. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und Essigsäure, löslich in Salz- und Salpetersäure. Es ist zu einer undurchsichtigen Masse schmelzbar.

Arsensaures Ceroxydul, $2CeO.AsO_5$, ist ein unlösliches, weisses Pulver, das sich in Arsensäure als saures Salz auflöst und zu einer glasartigen Masse eintrocknet.

Arsensaures Chromoxyd. Die Chromoxydsalze werden durch arsensaures Kali apfelgrün gefällt.

Schweizer [1]) erhielt durch Vermischen von Lösungen des einfach-chromsauren Kalis und der arsenigen Säure nach einigen Minuten eine Art Gallerte, die nach dem Trocknen bei 100°C. eine der empirischen Formel $4KO.3Cr_2O_3.3AsO_5 + 10$ aq. entsprechende Zusammensetzung zeigte. Giesst man aber das chromsaure Kali in die arsenige Säure, so entsteht nur eine grüne Färbung, aber keine Gallerte.

Arsensaures Eisenoxyd, $2Fe_2O_3.3HO.3AsO_5 + 9$ aq.,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIX, S. 267.

Digitized by Google

wird durch Fällen von Eisenchlorid mit neutralem arsensauren Natron erhalten als weisses, beim Erhitzen roth werdendes Pulver, wobei es sein Wasser verliert. Beim Glühen zeigt es eine schwache Feuererscheinung und nimmt dann eine mehr gelbliche Farbe an.

Uebergiesst man das noch feuchte Salz mit Ammoniak, so löst es sich sogleich, war es getrocknet nur nach längerer Digestion. Bei freiwilliger Verdunstung entweicht das überschüssige Ammoniak und Wasser, und es bleibt eine rubinrothe, durchsichtige Masse zurück, die von Ammoniak gelöst, von Wasser theilweise zersetzt wird. Aus dieser Lösung wird durch Ferrocyankalium erst beim Zusatz einer Säure Berlinerblau gefällt.

Oxydirt man das neutrale Oxydulsalz mit Salpetersäure und setzt überschüssiges Ammoniak hinzu, so fällt ein in Ammoniak nicht löslicher Niederschlag, der auf 1 Aeq. Arsensäure 1 Aeq. Eisenoxyd enthält. Ein grosser Ueberschuss von Kalilauge entzieht ihm einen Theil der Säure, 7 Thle. Arsensäure bleiben mit 79 Thln. Eisenoxyd vereinigt. Erhitzt man dies Salz zum Glühen, so entsteht eine sehr lebhafte Feuererscheinung, ohne dass Arsensäure entweicht.

Eisensinter nennt man ein natürlich vorkommendes, nach der Formel $2\,Fe_2O_3 . AsO_5 + 12\,HO$ zusammengesetztes arsensaures Eisenoxyd. Die Zusammensetzung des Scorodits entspricht der Formel $Fe_2O_3 . AsO_5 + 4\,HO$, die des Würfelerzes der Formel $3\,FeO . AsO_5 + 2\,(3\,Fe_2O_3 . AsO_5) + 36\,HO$.

Arsensaures Eisenoxydul fällt als weisses Pulver nieder, welches an der Luft schmutzig grün wird.

Arsensaures Iridiumoxyd wird erhalten durch Fällung von Chloriridium mit arsensaurem Natron, beim Erwärmen bildet sich ein brauner Niederschlag.

Arsensaures Kali, 1) basisches: $3\,KO . AsO_5$. Wässerige Arsensäure, oder das neutrale Salz, mit Kalilauge versetzt und stark abgedampft, liefert dieses Salz in kleinen an der Luft schnell zerfliessenden Nadeln.

2) Neutrales, $2\,KO . HO . AsO_5$, erhält man durch Sättigen von Arsensäure mit Kali als eine nicht krystallisirende, zerfliessende Salzmasse. Es bildet sich auch, wenn arsenige Säure mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird; auf Kosten des Hydratwassers oxydirt sich hierbei die Säure und Wasserstoff entweicht; zuletzt scheidet sich bisweilen metallisches Arsen ab, weshalb das Schmelzen nicht in Metallgefässen vorgenommen werden darf.

3) Saures, $KO . 2\,HO . AsO_5$ (Macquer's arsenikalisches Mittelsalz), bereitet man nach der alten Vorschrift durch Erhitzen von gleichen Theilen Salpeter und arseniger Säure, Lösen der Masse in Wasser und Abdampfen zur Krystallisation. Beim Abdampfen eines auf Pflanzenfarben neutral reagirenden Gemisches von Kalilauge und Arsensäure krystallisirt dieses Salz, während das neutrale gelöst bleibt, wie das entsprechende phosphorsaure Salz in Formen, die dem quadratischen Systeme angehören. Die Röthung, welche die Lösung dieses Salzes bei blauem Lackmuspapier hervorbringt, verschwindet beim Trocknen. Es schmeckt dem Salpeter ähnlich. Verliert selbst bei 288° C. nur wenig Wasser. In höherer Temperatur schmilzt es unter Wasserverlust und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen, zerspringenden Masse. Die Krystalle lösen sich bei + 6° C. in 5,3 Thln. Wasser, in heissem sind

Digitized by Google

sie noch viel löslicher, nicht in Weingeist. Die Lösung fällt die alkalischen Erdsalze nicht.

Arsensaurer Kalk, neutraler, $2CaO.HO.AsO_5 + 5aq.$, in der Natur vorkommend als Pharmakolith, wird wie das Barytsalz erhalten.

Das saure Salz ist löslich, das basische unlöslich in Wasser. Das letztere erhält man durch Fällung des neutralen mit Ammoniak.

Arsensaures Kalk-Ammoniumoxyd, basisches, $(2CaO.NH_4O).AsO_5 + 12aq.$, erhält man, nach Wach, beim Vermischen heisser Lösungen von Arsensäure in überschüssigem Ammoniak mit salpetersaurem Kalk. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in treppenförmig übereinander gelagerten Tafeln. Vermischt man die Lösungen kalt, so schlägt sich die Verbindung sogleich pulverförmig nieder. Ist zugleich arsenige Säure vorhanden, so bleibt diese gelöst.

Wenn man aber neutralen arsensauren Kalk in Salpetersäure löst und durch etwas überschüssiges Ammoniak niederschlägt, so erhält man, nach Baumann, ein saures Kalk-Ammoniumoxydsalz $(CaO.NH_4O.HO)AsO_5$ als flockigen Niederschlag, der bald nadelförmig krystallinisch wird. Setzt man so viel Ammoniak hinzu, dass nur ein kleiner Theil des Salzes ausgefällt wird, so liefert die in einer Flasche der Ruhe überlassene Flüssigkeit Krystalle, welche dem regulären Systeme angehören, aber dieselbe Zusammensetzung wie das nadelförmige Salz besitzen. Es ist also dimorph.

Arsensaures Kobaltoxyd bereitet man durch Fällung einer Lösung von Kobaltoxydhydrat in Essigsäure mit arsensaurem Alkali. Es ist ein brauner Niederschlag.

Arsensaures Kobaltoxydul. Die neutrale Verbindung ist nicht bekannt. Das saure Salz erhält man durch Verdunsten der Lösung von Kobaltoxydulhydrat in überschüssiger Arsensäure, im luftleeren Raume; das basische Salz, $3CoO.AsO_5 + 8HO$ (Kersten[1]), kommt in der Natur als secundäres Product vor, durch Zersetzung von Speisskobalt entstanden, in rothen Krystallen und führt den Namen Kobaltblüthe. Nach Buchholz enthält es nur 6 Aeq. Wasser. Künstlich erhält man es durch Fällung eines löslichen Kobaltsalzes mit basisch arsensaurem Natron als röthliches Pulver.

Unter dem Namen *Chaux métallique* ist ein basisch arsensaures Kobaltoxydul im Handel, welches aus der Lösung des Kobaltglanzes in Salpetersäure erhalten wird. Man setzt so lange kohlensaures Kali zu, als noch weisses arsensaures Eisenoxyd dadurch gefällt wird, filtrirt und schlägt durch weiteren Zusatz des Fällungsmittels das arsensaure Kobaltoxydul nieder. Die Verbindung ist in Ammoniak mit blaurother, in Salzsäure mit rother Farbe löslich. Kaustisches Kali zieht die Arsensäure aus und hinterlässt blaues Oxydul, welches, mit 1 bis 2 Thln. reiner Thonerde geglüht, eine schöne blaue Farbe giebt, durch Glühen wird sie dunkler, aber nicht zerlegt.

Auf trockenem Wege bereitet man dasselbe Salz durch Schmelzen von Glanzkobalt mit seinem doppelten Gewicht Potasche und etwas Quarzsand. Es setzt sich ein Regulus von Arsenkobalt ab, den man nochmals gepulvert mit Potasche schmilzt, wobei eine zur Smaltefabrikation taugliche Schlacke und ein reiner Regulus von Arsenkobalt er-

---

[1]) Annal. d. Phys., Bd. LX, S. 266.

Digitized by Google

halten wird, der durch vorsichtiges Rösten die gewünschte, ebenfalls als *Chaux métallique* verkaufte Verbindung von Kobaltoxydul mit Arsensäure liefert.

Gentele erhielt durch Schmelzen des auf nassem Wege bereiteten *Chaux métallique* im Porcellanofen eine Masse, worin sich in Höhlungen tief blaue, ein rosenrothes Pulver gebende, in Säuren leicht lösliche Prismen befanden, welche der Formel $4\,CoO.AsO_5$ entsprachen.

Arsensaures Kupferoxyd, basisches, erhält man als grünes Pulver durch Fällung von Kupfervitriollösung mit arsensaurem Alkali, wobei die Lösung alkalisch wird. Es ist nicht in Wasser, aber in freien starken Säuren und in Ammoniak löslich. Versetzt man die Flüssigkeit nebst dem Niederschlage mit so viel Salmiakgeist, dass sich letzterer wieder löst, und überlässt die Mischung der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt arsensaures Kupferoxyd-Ammoniak, $CuO.AsO_5 + 3\,NH_4O + HO$, ein an der Luft beständiges, durch Sonnenlicht aber und eine Temperatur von 300° C. leicht zersetzbares Salz. Zuerst geht Ammoniak und Wasser fort, bei höherer Hitze sublimirt arsenige Säure.

Verschiedene basische arsensaure Kupferoxydhydrate kommen in der Natur vor: Euchroit, $4\,CuO.AsO_5 + 7\,HO$, Olivenit, dieselbe Verbindung, jedoch mit nur 1 Aeq. Wassergehalt, Linsenerz, ferner Kupferschaum, $5\,CuO.AsO_5 + 10\,HO$, und Erinit, $5\,CuO.AsO_5 + 2\,HO$.

Arsensaure Magnesia, $(2\,MgO.HO).AsO_5 + 13$ aq., (Graham [1]), bildet sich als weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, wenn verdünnte Lösungen von 3 Thln. schwefelsaurer Magnesia und 5 Thln. neutralen arsensauren Natrons mit einander gemischt werden. Er ist in Salpetersäure leicht löslich, nachdem er aber stark roth geglüht worden ist, löst er sich nicht mehr in Säuren.

Die saure Verbindung mit 1 Aeq. Basis ist in Wasser leicht löslich und trocknet zu einer gummiartigen Masse ein. Das basische Salz bildet sich durch Fällung von Bittersalz mit basischem Natronsalz, oder wenn man das neutrale Salz längere Zeit in einer concentrirten Lösung von arsensaurem Natron kocht.

Arsensaures Magnesia-Ammoniumoxyd erhält man nach der Formel $(2\,MgO.NH_4O).AsO_5 + 12$ aq. (H. Rose), wenn man Bittersalz in eine mit Ammoniak stark übersättigte Lösung von Arsensäure giesst, mit der Vorsicht, dass letztere nicht ganz ausgefällt wird.

Nach Levol [2]) entsteht durch Vermischen einer salmiakhaltigen Magnesialösung mit einer ammoniakalischen Lösung von arsensaurem Ammoniak die Verbindung $(2\,MgO, NH_4O).AsO_5 + 12$ aq. in kleinen Krystallen. Sie ist in ammoniakhaltigem Wasser (gleich der correspondiren phosphorsauren Verbindung) so schwer löslich, dass sie sich zur Bestimmung der Arseniksäure und Trennung der arsenigen Säure eignet. Sie verliert bei 100° C. 11 Aeq. Wasser (H. Rose), beim Glühen 44,28 Proc. Wasser, Ammoniak und etwas Arsen.

In der Natur kommt als Pikropharmakolith eine der Formel

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX. S. 24. — [2]) Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. XVII, p. 501.

Digitized by Google

$2CaO.AsO_5 + 3CaO.AsO_5 + 2MgO.AsO_5 + 3MgO.AsO_5 + 12HO$ entsprechende Kalk-Magnesiaverbindung vor.

Arsensaures Magnesia-Kali. Schmilzt man arsensaure Magnesia mit überschüssigem kohlensauren Kali, so wird sie leicht und vollständig zerlegt, setzt man aber nur 1 Aeq. Kali zu, so bildet sich eine der Formel $(KO.2MgO).AsO_5$ entsprechende Verbindung, die jedoch durch Wasser wieder zerlegt wird.

Die entsprechende Magnesia-Natronverbindung wird in analoger Weise wie die Kaliverbindung dargestellt (H. Rose[1]).

Arsensaures Manganoxydul, $2MnO.HO.AsO_5$, wird am leichtesten durch Sättigen von Arsensäure mit frisch gefälltem kohlensauren Oxydul erhalten. Es ist löslich in freier Arsensäure.

Arsensaures Manganoxydul-Ammoniumoxyd, $(2MnO.NH_4O).AsO_5 + 12aq.$, erhält man, nach Otto, durch Vermischen heisser Lösungen von Arsensäure in überschüssigem Ammoniak und Manganchlorür, als anfangs schleimigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag von weisser, etwas ins röthliche ziehender Farbe.

Arsensaures Molybdänoxydul ist ein grauer Niederschlag, der beim Vermischen von Molybdänchlorür mit arsensaurem Natron entsteht. Der zuerst sich bildende Niederschlag verschwindet anfangs, wird aber bei grösserem Zusatz bleibend.

Arsensaure Molybdänsäure. Wenn man beide Säuren mit einander digerirt, so erhält man eine saure farblose Lösung und ein basisches, citronengelbes, in Wasser unlösliches Salz. Die farblose Lösung liefert, zur Syrupdicke abgedampft, farblose Krystalle, die mit Alkohol übergossen zuerst weisse Flocken bilden, sich aber allmälig lösen. Die weingeistige Lösung wird beim Abdampfen blau und liefert keine Krystalle mehr.

Arsensaures und molybdänsaures Ammoniumoxyd. Arsensäure bringt nicht in der Kälte, aber beim Erhitzen auf 100° C. in sauren Lösungen von molybdänsaurem Ammoniak einen gelben Niederschlag hervor, ähnlich wie Phosphorsäure ihn schon bei gewöhnlicher Temperatur bildet. Dieser Niederschlag enthält etwa 7 Proc. Arsensäure (Sonnenschein), und man darf wohl annehmen, dass er der Verbindung der Phosphorsäure analog zusammengesetzt sei.

Arsensaures Natron, 1) basisches: $3NaO.AsO_5 + 24aq.$ Man glüht das neutrale Salz mit überschüssigem kohlensauren Natron, oder dampft die Lösungen beider stark ein. Aus der Mutterlauge krystallisirt dann das Salz fast vollständig, während das überschüssige Natron gelöst bleibt. Die Krystalle sind luftbeständig, schmecken alkalisch, schmelzen bei 86° C., lösen sich in $3^1/_2$ Thln. Wasser, die Lösung so wie das geglühte Salz ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an.

2) Neutrales, $(2NaO.HO).AsO_5 + 24aq.$ (Fresenius[2]), schiesst aus einer Lösung von Arsensäure, wenn man dieselbe ein wenig mit kohlensaurem Natron übersättigt, bei freiwilliger Verdampfung unter 18° C. in grossen Krystallen an, welche mit dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron correspondiren. Lässt man es aus concentrirteren Lösungen bei 20° C. und darüber krystallisiren, so bilden sich Krystalle von anderer Form mit nur 14 Aeq. Kry-

---

[1]) Annal. d. Phys. Bd. LXXVII. S. 288. — [2]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 30.

Digitized by Google

stallwasser. Erstere verwittern sehr leicht an der Luft, letztere gar nicht. Bei 200° C. behalten sie nur 1 Aeq. basisches Wasser zurück. Sie schmelzen leicht in der Hitze, das Wasser entweicht und man erhält eine durchsichtige, glasähnliche Flüssigkeit, die erst nach längerer Zeit strahlig, seidenglänzend erstarrt. Bei 0° C. soll ein Salz mit 27 Aeq. Wassergehalt krystallisiren (Setterberg).

3) Saures, $(NaO . 2HO) AsO_5 + 2 aq.$, bildet sich, wenn man kohlensaures Natron so lange mit Arsensäure versetzt, bis die Lösung durch Chlorbarium nicht mehr gefällt wird; nach einiger Zeit schiesst das Salz in der Kälte an. Es ist noch leichter löslich als das neutrale, bildet grosse Krystalle. Beide Verbindungen sind mit den entsprechenden phosphorsauren isomorph.

Arsensaures Natron-Kali, neutrales $(NaO . KO . HO). AsO_5 + 16 aq.$, wird durch Neutralisation des sauren arsensauren Natronsalzes mit kohlensaurem Kali erhalten. Die Krystalle scheinen isomorph mit dem neutralen, 14 Aeq. Krystallwasser enthaltenden Natronsalze zu sein, es ist deshalb auch vielleicht in diesem Salze nicht mehr Krystallwasser enthalten (L. Gmelin).

Arsensaures Natron mit schwefelsaurem Natron. Man kennt mehrere Doppelverbindungen dieser Salze. Nach Mitscherlich entsteht bei Zusatz von 2 Aeq. Schwefelsäure zu der Lösung von 3 Aeq. neutralem arsensauren Natron eine der Formel $2 (NaO . SO_3) + 4 NaO . 3 AsO_5$ entsprechende krystallisirende Verbindung, deren Lösung Lackmus schwach röthet, aber Curcuma noch bräunt. Nach Setterberg erhält man durch Auflösen äquivalenter Verhältnisse von schwefelsaurem Natron und arsensaurem Natron, so wie durch Erhitzen von wasserfreiem arsensauren Natron in einem Strom von schwefliger Säure (wobei die Hälfte der Arsensäure zu arseniger reducirt und verflüchtigt wird) und nachheriges Umkrystallisiren eine der Formel $NaO . SO_3 + 2 NaO . AsO_5$ entsprechende Verbindung, die an der Luft nicht fatiscirt und leichter als jedes der beiden Salze schmilzt.

Arsensaures Natron mit Fluornatrium, $3 NaO . AsO_5 + NaF + 24 aq.$ Diese Verbindung wird erhalten, wenn ein Gemenge von 1 Theil arseniger Säure mit 4 Thln. kohlensaurem und 3 Thln. salpetersaurem Natron und 1 Thln. Flussspath nach und nach in einen rothglühenden Tiegel eingetragen, und hier zuletzt bis zum vollständigen Schmelzen erhitzt wird; beim Auskochen der geschmolzenen Masse mit Wasser krystallisirt die Doppelverbindung von der angegebenen Zusammensetzung in regulären Octaëdern, die vollkommen das Aussehen des gewöhnlichen Alauns haben; sie haben ein specif. Gewicht = 2,849 bei 25° C. Das Salz löst sich bei 25° C. in 9,5 Thln., bei 75° C. in 2 Thln. Wasser (Briegleb[1]).

Arsensaures Nickeloxydul, basisches, wird durch doppelte Zersetzung als apfelgrünes Krystallpulver erhalten, ist unlöslich in Wasser, löslich in Arsensäure, in anderen starken Säuren und in Ammoniak, aus letzter Lösung fällt Kalilauge arsenfreies Nickeloxydulhydrat. In der Natur findet sich das basische Salz unter dem Namen Nickelblüthe.

Arsensaures Palladiumoxydul soll als hellgelber Nieder-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII. S. 95; Chem. Centralbl. 1856. S. 157.

Digitized by Google

schlag gefällt werden, wenn man die Lösungen von arsensaurem Natron und neutralem salpetersauren Palladiumoxydul zusammen erwärmt.

Arsensaures Platinoxyd soll beim Vermischen von salpetersaurem Platinoxyd mit arsensaurem Natron als hellbraunes, in Salpetersäure lösliches Pulver erhalten werden.

Arsensaures Quecksilberoxyd. Wenn zu salpetersaurem Quecksilberoxyd Arsensäure, oder zu Quecksilberchlorid arsensaures Natron gesetzt wird, so entsteht ein in Arsensäure und Salpetersäure löslicher gelber Niederschlag. Auch wenn man trockene Arsensäure mit Quecksilber erhitzt, so erhält man gelbes arsensaures Quecksilberoxyd unter Entweichen von arseniger Säure.

Arsensaures Quecksilberoxydul, 1) neutrales: $(2\,Hg_2O.HO)\,AsO_5 + HO$. Tropft man salpetersaures Quecksilberoxydul in eine concentrirte Lösung von Arsensäure, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich anfangs löst, bei Zusatz von mehr Quecksilberlösung aber bleibend wird. Beim Auswaschen bleibt er weiss, wird aber beim Trocknen roth. Setzt man zu der Quecksilberlösung Arsensäure oder arsensaures Natron, so bildet sich zuerst eine Doppelverbindung aus arsensaurem und salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche aber, besonders in der Wärme, schnell zersetzt wird, und erst in gelb, orange, roth und zuletzt ins Purpurrothe übergeht.

Diese Salze, in Salpetersäure gelöst, werden bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak schwarz gefällt. Beim Erwärmen wird auch dieser Niederschlag roth.

Das arsensaure Quecksilberoxydul verliert beim Erhitzen erst Wasser, dann destillirt Quecksilber ab, und gelbes arsensaures Quecksilberoxyd bleibt zurück. Salpetersäure löst es in der Kälte unverändert auf, oxydirt es aber beim Kochen zu Oxydsalz. Salzsäure zerlegt es in freie Arsensäure und Quecksilberchlorür, kocht man den Niederschlag längere Zeit, so bildet sich Quecksilberchlorid und Quecksilber wird abgeschieden (Simon). Es löst sich in wenig salpetersaurem Ammoniak und scheidet sich daraus in schönen rothen, kleinen Krystallen ab. In Wasser, Alkohol und Essigsäure ist es unlöslich.

2) Saures: $Hg_2O.AsO_5$. Wenn Quecksilberoxydul oder das neutrale Salz mit Arsensäure zur Trockne verdampft, die Masse mit Wasser ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet wird, so erhält man ein weisses Pulver, welches in kalter Salpetersäure nicht leicht löslich ist, Ammoniak fällt daraus beim Erwärmen das neutrale Salz. Gegen Salzsäure und kochende Salpetersäure verhält es sich wie dieses. Durch vorsichtiges Versetzen mit Kalilauge wird ihm die Hälfte der Arsensäure entzogen. Beim Erhitzen liefert es unter Quecksilberverflüchtigung neutrales gelbes arsensaures Oxyd.

Ein Doppelsalz von arsensaurem und salpetersaurem Quecksilberoxydul, $2\,Hg_2O.AsO_5 + Hg_2O.NO_5$, wird erhalten, wenn man auf eine concentrirte Lösung von arsensaurem Quecksilberoxydul in ziemlich starker Salpetersäure vorsichtig ein gleiches Volumen Wasser und dann eben so viel Ammoniak giesst, ohne sie zu vermischen. Es bilden sich allmälig weisse Warzen und Nadeln des Doppelsalzes. Wenn man die salpetersaure Lösung des Quecksilberoxyduls mit sehr wenig Arsensäure versetzt, so erhält man die Verbindung in Pulverform.

Arsensaures Rhodiumoxyd. Wenn Natrium-Rhodiumchlo-

Digitized by Google

rid mit einer Lösung von arsensaurem Natron erwärmt wird, so bildet sich ein gelblich weisser Niederschag.

Arsensaures Silberoxyd, basisches: $3\,AgO . AsO_5$. Auf nassem Wege ist keine andere Verbindung des Silberoxyds mit der Arsensäure zu erhalten, man mag salpetersaure Silberlösung mit Arsensäure oder mit einem ihrer alkalischen Salze mit verschiedenem Basengehalt anwenden. Die basischen Salze der Alkalien fällen das Silber vollständig und die Lösung bleibt neutral, die neutralen fällen es wie freie Arsensäure nicht vollständig, weil die Flüssigkeit durch freie Salpetersäure sauer wird, und dadurch etwas arsensaures Silberoxyd gelöst bleibt. Es ist ein dunkel braunrother Niederschlag, der in der Hitze zu einem braunrothen Glase schmilzt, durch Salzsäure in Chlorsilber zerlegt wird, in Essigsäure, wässerigem Ammoniak und beim Erwärmen in schwefelsaurem, salpetersaurem und bernsteinsaurem Ammoniak löslich ist.

Schmilzt man 1 Aeq. Arsensäurehydrat mit 2 Aeq. salpetersaurem Silberoxyd zusammen, bis alle Salpetersäure verjagt ist, so erhält man ein fast durchsichtiges gelbes Glas. Giesst man Wasser darauf, so zersetzt es sich und das braune basische Salz bleibt zurück. Wird dieses in kochender Salpetersäure aufgelöst und bis zur theilweisen Verdunstung der Salpetersäure gekocht, so setzen sich beim Erkalten kleine schwarze Krystalle des basischen Salzes ab. Aus der syrupdicken Mutterlauge schiesst bei gelindem Verdünsten ein Doppelsalz von salpeter- und arsensaurem Silberoxyd an, welches aber durch Wasser sogleich zersetzt wird, unter Abscheidung von braunem basischen Salz. Löst man das basische Salz in freier Arsensäure, so schiesst daraus beim Verdunsten ein saures, nach der Formel $(AgO . 2\,HO)\,AsO_5$ zusammengesetztes Salz an. Sowohl das Salz wie die Mutterlauge geben das braune basische Salz, so wie sie mit Wasser in Berührung kommen.

Das basische Salz mit Schwefelsäure übergossen, liefert beim Abdunsten des Ueberschusses ein nach der Formel $2\,AgO . AsO_5 + AgO\,SO_3$ zusammengesetztes Doppelsalz, welches sowohl durch Wasser als auch durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird (Setterberg).

Arsensaurer Strontian wird erhalten und verhält sich wie das Barytsalz. Wenn man das Salz in Salpetersäure löst und durch überschüssiges Ammoniak fällt, so wird der flockige Niederschlag in der Flüssigkeit bald krystallinisch und entspricht der Formel $(2\,SrO . NH_4O), AsO_5 + HO$.

Arsensaure Thonerde: $2\,Al_2O_3 . 3\,AsO_5$. Ein durch doppelte Zersetzung entstehender weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der sich in der freien Säure leicht löst, und bei deren Verdampfen zu einer glasähnlichen Masse wird.

Arsensaure Thorerde wird durch doppelte Zersetzung als weisser, flockiger, in Wasser und wässeriger Säure unlöslicher Niederschlag erhalten.

Arsensaures Titanoxyd. Arsensäure schlägt aus Titanoxydlösungen weisse Flocken nieder, die zu glasartigen Massen eintrocknen und sowohl in freier Titansäure, als auch in freier Arsensäure löslich sind.

Arsensaures Uranoxyd, $2\,U_2O_3 . HO . AsO_5 + 8$ aq., bildet sich, wenn man essigsaures Uranoxyd durch Arsensäure, oder salpeter-

Digitized by Google

saures Salz durch arsensaures Natron fällt. Es ist ein gelber Niederschlag, der bei 120° C. 8 Aeq. Wasser verliert.

Versetzt man die salpetersaure Uranoxydlösung mit basischem Natronsalz, so erhält man ein blassgelbes unlösliches Doppelsalz, der Formel $(NaO.2U_2O_3).AsO_5 + 5HO$ entsprechend. Kocht man das neutrale gelbe Salz mit basisch essigsaurer Kupferoxydlösung, wie man sie erhält durch Digestion von Grünspan mit Wasser, so wird es grünlich und besitzt die Zusammensetzung $(CuO.2U_2O_3).AsO_5 + 8$ aq. (Werther).

Arsensaures Uranoxydul: $2UO.HO.AsO_5 + 3$ aq. (Rammelsberg [1]). Ein grüner Niederschlag aus Uranchlorür durch das Natronsalz zu erhalten. Er ist löslich in Salzsäure, Kalilauge entzieht ihm die Säure, beim Glühen entweicht ein Theil derselben als arsenige Säure und es bildet sich Oxyd. Die salzsaure Lösung liefert durch Versetzen mit überschüssigem Ammoniak einen sehr voluminösen grünen Niederschlag, der 3 Aeq. Uranoxydul auf 1 Aeq. Arsensäure enthält.

Arsensaures Vanadiumoxyd. Eine Auflösung von Vanadiumoxydhydrat in überschüssiger Arsensäure liefert beim Abdampfen eine Rinde von hellblauen Krystallkörnern. Das Salz kann abgewaschen werden, es löst sich so langsam auf, dass es fast unlöslich erscheint. Es ist leicht löslich in Salzsäure und enthält 1 Aeq. Vanadiumoxyd auf 1 Aeq. Arsensäure. Ein basischeres Salz in Form einer syrupartigen Masse, gemischt mit Krystallen des vorhergehenden Salzes, wird durch Abdampfen einer mit Vanadiumoxyd gesättigten Lösung von Arsensäure erhalten. Wird die Lösung der krystallinischen Verbindung in Salpetersäure abgedampft, bis sich salpetrige Säure entwickelt, so setzt sich ein gelbes Pulver ab, welches aus arsensaurer Vanadinsäure der Formel $2VO_3 + 3AsO_5$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Arsensaures Wismuthoxyd: $2BiO_3.3AsO_5$. Durch Fällung von salpetersaurer Wismuthlösung mit Arsensäure bildet sich ein weisser pulveriger Niederschlag, der in Salpetersäure und Wasser unlöslich, in Salzsäure leicht löslich ist.

Arsensaure Yttererde, neutrale, erhält man durch doppelte Zersetzung als ein weisses, schweres Pulver, leicht in Salpetersäure löslich und daraus beim Abdampfen sich in Krystallrinden abscheidend. Durch Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak wird basisches Salz gefällt. In einem Ueberschuss von Arsensäure ist die Yttererde löslich, aber beim Erhitzen fällt das neutrale Salz nieder.

Arsensaures Zinkoxyd. Durch Fällung des essigsauren Salzes mit Arsensäure oder arsensaurem Natron als weisser Niederschlag zu erhalten. Er löst sich in überschüssiger Arsensäure und krystallisirt beim Verdampfen in cubischen Krystallen als saures Salz. Zink löst sich in wässeriger Arsensäure unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von festem braunen Arsenwasserstoff. Schmilzt man Zink und Arsensäure zusammen, so wird viel Arsen unter schwacher Detonation reducirt.

Ein basisches Zinksalz, $3ZnO.AsO_5 + 8$ aq., kommt auf der Kobaltgrube Daniel bei Schneeberg als Sinter vor, in welchem das Zinkoxyd theilweise durch Kobaltoxydul vertreten ist (Köttig [2]).

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LIX, S. 96. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVIII, S. 182 u. 256.

Fügt man zu einer Auflösung von arsensaurem Natron Ammoniakflüssigkeit, so entsteht auf Zusatz von schwefelsaurem Zinkoxyd ein Niederschlag von basisch-arsensaurem Zinkoxyd, der sich aber bald in die krystallinische Verbindung $3\,ZnO \,.\, AsO_5 + NH_3 + 3\,HO$ (?) verwandelt (Bette).

Arsensaures Zinnoxyd: $2\,SnO_2 \,.\, AsO_5 + 10\,aq$. Wird ein Gemenge von zinnsaurem Natron und überschüssigem arsensauren Natron mit überschüssiger Salpetersäure versetzt, so fällt das arsensaure Zinnoxyd als eine gallertartige weisse Masse nieder. Nach dem Trockenen ist es durchsichtig; bei 120° C. verliert es alles Wasser (Häffely[1]).

Arsensaures Zinnoxydul. Zinnchlorür wird durch Arsensäure weiss gefällt, eben so essigsaure Oxydullösung. Zinn mit wässeriger Arsensäure erwärmt, bildet unter Wasserstoffentwickelung eine gallertartige Masse.

Arsensaure Zirkonerde. Ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, durch doppelte Zersetzung zu erhalten. *(J. L. — V.) Schl.*

Arsenschwärze. Eine auf Hornsteingängen bei Joachimsthal in Böhmen als Ueberzug vorkommende problematische Substanz, welche als ein Arsenoxyd in Anspruch genommen worden ist. *Th. S.*

Arsenschwefelsäure: $HO \,.\, AsS_2O_3$. Ein saures Oxysulfid, welches im freien Zustande nicht bekannt ist. Es entsteht, wenn durch eine kalt gesättigte Lösung von neutralem arsensauren Kali ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff geleitet wird; die Lösung wird zuerst gelb, dann setzt sich etwas Arsensupersulfid ab und zuletzt ein Salz in farblosen Krystallen. Hat sich dasselbe in einiger Menge gebildet, so fügt man der Flüssigkeit etwas Kalilauge zu und fährt mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff fort, wodurch die Menge des Salzes noch etwas vermehrt wird. Man spült mit der Mutterlauge das meiste Schwefelarsen ab und wäscht das Salz mit sehr kleinen Mengen Wasser, presst und trocknet es unter der Luftpumpe. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $KO \,.\, AsS_2O_3 + 2\,HO = (KO \,.\, 2\,HO)\,As\left\{\begin{matrix}S_2\\O_3\end{matrix}\right.$. Das trockene Salz verändert sich nicht an der Luft, bei 170° C. verliert es seinen ganzen Wassergehalt, bei höherer Temperatur erst schmilzt es und zersetzt sich, indem zuerst Schwefelarsen, dann Metall sich verflüchtigt.

Es ist wenig löslich in Wasser, das aufgelöste aber zersetzt sich bald, namentlich bei der Siedhitze, indem Schwefelwasserstoff entweicht und reiner Schwefel niederfällt, setzt man dann Salzsäure hinzu, so fällt Schwefelarsen nieder; wird aber das unzersetzte Salz mit Salzsäure behandelt, so scheidet sich aller Schwefel frei von Arsen ab und das Filtrat enthält arsenige Säure.

Die frische Salzlösung wird durch Bleisalze weiss gefällt, es tritt aber bald Zersetzung ein und der Niederschlag wird schwarz. Filtrirt man ihn sogleich ab und versetzt ihn mit verdünnter, unzulänglicher Schwefelsäure, so erhält man eine stark saure Flüssigkeit, welche Barytsalze nicht fällt, sich aber unter Schwefelabscheidung bald zersetzt (Bouquet und Cloëz[2]). *V.*

---

[1]) Phil. Mag. [4.] T. X, p. 290; Pharm. Centralbl. 1855, S. 833. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIII, p. 44.

Digitized by Google

Arsensilber (*Argent antimonial ferro-argentifère*), findet sicl bei Andreasberg und am Quadalcanal, scheint jedoch nur ein sehr in niges Gemenge von Gediegen-Arsenik und Arsenikkies mit Antimon silber (s. d.) zu sein; nach Rammelsberg sprechen die äusseren Ei genschaften sowie der constante Silbergehalt dafür, dass das Minera kein Gemenge sei; die Analyse giebt die Formel 5 (5 $Fe_4 As_8$ + $Ag_2 Sb_2$ + (FeS_2 . Fe As). *Fe.*

Arsensilberblende, syn. für lichtes Rothgiltig erz (s. erste Aufl. Bd. VI, S. 908).

Arsensinter s. Arseniksinter.

Arsenspiegel. Beim Sublimiren von Arsen in Glasröhre scheidet dasselbe sich leicht in Form eines metallglänzenden Sublimat als ein „Arsenspiegel" ab.

Arsensuboxyd, Formel wahrscheinlich: AsO, ist ein schwarze Pulver, welches sich bei Berührung des bei niedriger Temperatur sublimi ten und condensirten Arsens mit der Luft bildet. Es wird auch bei der Be reitung des Arsens als zuerst sublimirendes Product erhalten. Durch Er hitzen für sich zerfällt es in reines Arsen und arsenige Säure, welche zu letzt sublimirt. Kochende Salzsäure scheidet ebenfalls Metall ab. Lang in lufthaltigem Wasser liegend, oxydirt es sich zu arseniger Säur Es bildet sich deshalb auch stets arsenige Säure, wenn Arsen unte lufthaltigem Wasser aufbewahrt wird, und nicht Arsensuboxyd. *V.*

Arsensulfide. Mit dem Schwefel verbindet sich das Arse in mehr Verhältnissen als mit dem Sauerstoff, die bekannten Ve bindungen sind: Arsensulfür (AsS_2), Arsensulfid (AsS_3) und Arse persulfid (AsS_5); eine der ersten Verbindung entsprechende Sauerstof verbindung ist nicht bekannt, dagegen entsprechen die beiden folgende der arsenigen und der Arsensäure.

Sämmtliche Verbindungen sind Sulfosäuren.

Arsensulfür.

Rothes Schwefelarsen, Realgar, Sandarach, Rubin schwefel, unterarsenigsaures Sulfid, Arsenbisulfuret, hypo sulfarsenige Säure. AsS_2.

Diese niedrigste Schweflungsstufe des Arsens findet sich in d Natur und krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen des zwei- un eingliedrigen Systems, besitzt eine rubin- oder morgenrothe Farbe un ist mehr oder weniger durchscheinend. Das specifische Gewicht ist 3 bis 3,6. Kommt vor zu Andreasberg am Harz, Kapnik und Nagya in Siebenbürgen, zu Felsöbanya, Tajowa in Ungarn; auch findet sich unter den Sublimationsproducten der Vulcane.

Es kann durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel dem erforderlichen Verhältnisse dargestellt werden, oder durch Zusam menschmelzen von Arsensulfid mit Arsen, oder von Schwefel mit hi reichend arseniger Säure. Das so dargestellte Product ist rubinro und durchsichtig, leicht schmelzbar und nach dem Schmelzen ste krystallinisch.

Das im Handel vorkommende Präparat ist amorph, braunroth un

Digitized by Google

undurchsichtig, von keiner constanten Zusammensetzung (s. Art. Arsenglas, rothes). Mit Schwefel schmilzt es in jedem Verhältniss zusammen; bei Destillation geht ein schwefelreicheres Product zuerst über, zu Ende derselben erhält man diese Verbindung immer rein. Gepulvert ist es gelb, in der Wärme dunkler werdend. Verbrennt an der Luft, indem sich schweflige und arsenige Säure bildet; mit Salpetersäure erhitzt, entsteht Arsensäure unter Abscheidung des Schwefels; concentrirte Schwefelsäure bildet damit schweflige und arsenige Säure. Digerirt man feingepulvertes Arsensulfür mit kaustischer Kalilauge, so bleibt ein braunes Pulver, welches auf 6 Aeq. Arsen 1 Aeq. Schwefel enthält = As_6S. Ein Gemenge von Arsensulfür mit Salpeter lässt sich durch einen brennenden Körper entzünden und brennt mit blendendweisser Flamme (indianisches Weissfeuer).

Arsensulfürsalze, Hyposulfarsenite (Berzelius). Das Arsensulfür, AsS_2, verbindet sich mit Sulfobasen zu eigenen Sulfosalzen, den Hyposulfarseniten, deren Kenntniss man Berzelius verdankt. Die Salze sind in Wasser meistens schwer löslich.

Ammonium-Arsensulfür, Ammoniumhyposulfarsenit. Bei längerer Aufbewahrung des neutralen Arsensulfid-Ammoniums in verschlossenen Flaschen setzen sich an den Wandungen des Gefässes kleine dunkelbraune Körner ab, die bei dem Erwärmen Ammoniak entwickeln und die Verbindung des Arsens mit 2 Aeq. Schwefel enthalten. Diese Schwefelverbindung vermag Ammoniakgas zu absorbiren und färbt sich dadurch heller, verliert das Ammoniak aber wieder beim Liegen an der Luft.

Barium-Arsensulfür, Bariumhyposulfarsenit, wird durch Fällung von Chlorbarium mit basischem Kalium-Arsensulfür erhalten. Es ist ein unlösliches rothbraunes Pulver.

Kalium-Arsensulfür, Kaliumhyposulfarsenit. Wenn Arsensulfid mit einer mässig concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali gekocht wird, so löst sich ein grosser Theil auf. Die heiss filtrirte farblose Lösung setzt binnen 12 Stunden braunrothe Flocken von der Zusammensetzung $2KS . AsS_2$ ab, die man erst mit wenig kaltem Wasser abwäscht, bis sie gallertartig aufquellen, dann behandelt man sie mit mehr Wasser, worin sie sich mit dunkelrother Farbe als $3KS . AsS_2$ lösen. Beim Verdampfen gesteht die Lösung vor dem Eintrocknen zu einer rothen Gallerte. Auch nach dem völligen Trocknen ist die Masse in Wasser mit dunkelrother Farbe noch vollkommen löslich. Auf dem Filtrum bleibt bei der Lösung des basischen Salzes ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches in Wasser unlöslich ist, die Zusammensetzung $KS . 2AsS_2$ besitzt, in der Hitze leicht schmilzt und beim Erkalten zu einer durchsichtigen dunkelrothen Masse erstarrt.

Das Calcium-Arsensulfür ist ein rothbraunes, die Magnesiumverbindung ein braunes, die Manganverbindung ein dunkelrothes Pulver. Die Natriumverbindung verhält sich vollkommen wie das Kalium-Arsensulfür.

Arsensulfid.

Gelbes Schwefelarsen, Rauschgelb, Auripigment, Operment, Arseniges Sulfid (Berzelius), Sulfarsenige Säure, Arsensupersulfür. AsS_3.

Digitized by Google

Das Arsensulfid findet sich ebenfalls in der Natur, sowohl krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems, als auch in Massen, welche aus goldgelben biegsamen Blättchen bestehen (s. Arsenblende). Auf nassem Wege erhält man diese Verbindung am reinsten; sie bildet sich stets durch Zerlegung von Arsenchlorid oder von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff, in letzterem Falle bei Gegenwart einer Mineralsäure. Beim Zusammenbringen einer wässerigen Auflösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff wird die Flüssigkeit gelb, ohne dass sich ein Niederschlag bildet, so dass die nicht zersetzte arsenige Säure die Abscheidung von der Flüssigkeit zu verhindern scheint; bei Zusatz einer Mineralsäure, namentlich Salzsäure, scheidet sich aber das Arsensulfid sogleich oder beim gelinden Erwärmen ab. Der Niederschlag von Arsensulfid besitzt eine schöne citrongelbe Farbe, wird beim Erhitzen dunkler bis braunroth, schmilzt leicht und ist in höherer Temperatur leicht verdampfbar.

Das in dem Handel unter dem Namen Operment, Auripigmentum oder gelbes Arsenikglas vorkommende Präparat wird durch Sublimation von 7 Thln. Arsenikmehl mit 1 Theil Schwefel auf den Arsenikhütten erhalten, und enthält nicht unbedeutende Mengen arseniger Säure, da zur Verwandelung von 10 Thln. arseniger Säure in Arsensulfid 7,3 Thle. Schwefel erforderlich sind. Aus diesem käuflichen Operment lässt sich durch Wasser, verdünnte Säuren oder Weinstein die arsenige Säure ausziehen. Hausmann[1]) fand, dass man arsenige Säure mit Schwefelarsen in wechselnden Mengen zusammenschmelzen kann und dadurch gelb bis roth gefärbte Massen erhält. Das Operment kam früher unter dem Namen: Königsgelb, als Malerfarbe in den Handel, welche Farbe aber jetzt durch das Chromgelb vollständig verdrängt worden ist. Auch zum Zeugdruck hat man das Schwefelarsen benutzt, indem man mit einer Masse bedruckte, welche arsenige Säure enthielt, und dann das Zeug durch ein Bad von Schwefelwasserstoffwasser nahm. Eine Auflösung von Operment in Kalilauge wird in der Färberei als desoxydirendes Mittel und besonders zum Reduciren von Indigo gebraucht. Ein Brei von gelöschtem Kalk Operment und Wasser (Rhusma) wird von einigen Völkern zur Entfernung des Barthaars benutzt, kann aber, nach Böttger, durch Calciumsulfhydrat ersetzt werden.

Das Arsensulfid wird, wie alle übrigen Schwefelverbindungen des Arsens, durch oxydirende Mittel in höhere oder niedere Oxydationsstufen seiner Elemente verwandelt. Saures schwefelsaures Kali damit zusammengeschmolzen, löst es unter Aufbrausen auf, es entwickelt sich schweflige Säure, und arsenigsaures Kali gemengt mit schwefelsaurem Kali bleibt zurück.

Wenn Stücke von Schwefelarsen der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt werden, so zerfliessen sie zu einer braunen Flüssigkeit unter starker Wärmeentwickelung, und die Flüssigkeit ist eine Verbindung von Arsenchlorid mit Chlorschwefel (As Gl + 3 S Gl), die von Salpetersäure unter Entwickelung salpetrigsaurer Dämpfe in Schwefelsäure, Salzsäure und arsenige Säure zerlegt wird. Wasser zerlegt sie auf ähnliche Weise, nur bildet sich gleichzeitig unterschweflige Säure

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 199.

Digitized by Google

dasselbe findet durch wässeriges Ammoniak statt. Arsensulfür (AsS_2) erleidet durch Chlor eine ähnliche Zersetzung (H. Rose[1]).

Leitet man seine Dämpfe über glühendes Eisen, Silber und andere Metalle, so entziehen ihm diese den Schwefel, und Arsen wird abgeschieden; sind die reducirenden Metalle im Ueberschuss zugegen, so verbindet sich das frei werdende Arsen auch damit. Erhitzt man Arsensulfid mit kohlensaurem Kali in einer Glasröhre zum Schmelzen, so erhält man einen Arsenspiegel, indem sich zugleich Arsensupersulfid (AsS_5) bildet neben einem Arsensäure-Salz.

Beim Erhitzen von Arsensulfid mit kohlensaurem Alkali, unter Wasserstoffgas, oder nach Zusatz von Kohle erhält man einen stärkeren Arsenspiegel, weil zu dem Arsen, welches aus dem Arsensulfid frei wird, noch Arsen hinzukommt, was durch Wasserstoffgas oder Kohle aus dem arsensauren Salz reducirt wird. Bei hinreichend langem Erhitzen lässt sich viel Arsen aus dem Arsensäure-Salze austreiben; es kann selbst das Alkali des Salzes frei zurückbleiben. Das Sulfarseniat bleibt unzersetzt (H. Rose[2]).

Schmilzt man Arsensulfid mit einem Gemenge von kohlensaurem Alkali und Cyankalium in einer Glasröhre, die unten zugeschmolzen ist, so erhält man alles Arsen als Metall reducirt (Fresenius). Nach H. Rose wird jedoch hierbei nur ein Theil des Arsens reducirt, unter Bildung von Schwefelcyankalium, während das sich gleichzeitig bildende Sulfosalz des Arsens der Einwirkung des Cyankaliums widersteht. Deshalb giebt mit überschüssigem Schwefel und Cyankalium gemengtes Schwefelarsen keinen Arsenspiegel[3]). Die Gegenwart von leicht reducirbaren Metallen kann die Bildung eines Arsenspiegels beim Erhitzen des Schwefelarsens mit Cyankalium ganz oder zum Theil verhindern. Das Metall bildet dann mit dem Arsen ein Arsenid, welches das Arsen nicht oder nur zum Theil entlässt.

Leitet man die Dämpfe von Arsensulfid über glühenden Kalk, so wird arsensaurer Kalk unter Abscheidung von Arsen gebildet. Der Rückstand enthält Arsensulfid, gemengt mit Schwefelcalcium.

Kocht man Arsensulfid mit einem gelösten kohlensauren Alkali, so erhält man nach dem Filtriren der concentrirten Lösung eine wasserklare Flüssigkeit, die nach einiger Zeit eine Menge eines kermesbraunen Pulvers absetzt. Dieses Pulver ist eine Verbindung von Arsensulfür mit Schwefelkalium, und in der Auflösung bleibt Arsenpersulfidkalium. Das Arsensulfid wird also unter diesen Umständen gerade so zersetzt, wie bei Behandlung seiner neutralen löslichen Verbindungen mit Wasser (s. Arsensulfidsalze).

Erhitzt man eine Auflösung von Arsensulfid in Kalilauge mit Silber-, Blei- und anderen Metalloxyden, so werden diese Metalle in Schwefelmetalle verwandelt, während alles Arsen des Arsensulfids als Arsensäure oder arsenige Säure in der Auflösung bleibt. Dasselbe findet statt, wenn der kochenden alkalischen Auflösung des Arsensulfids Bleisalze, Silber- und andere Metallsalze zugesetzt werden mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt.

Arsensulfid löst sich mit Leichtigkeit in Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak, und zwar unter Zersetzung, auf; die Veränderung,

---

[1]) Annal. d. Phys. Bd. XLII, S. 536. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XC, S. 565 Pharm. Centralblatt 1858 S. 46. — [3]) Pharmac. Centralblatt. 1858, S. 393.

Digitized by Google

welche es hierbei erleidet, ist ganz dieselbe, welche das Antimonsulfür unter gleichen Umständen erfährt; das Arsen des Sulfids oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs des Alkalis zu arseniger Säure, während sein Schwefel mit dem Alkalimetall in Verbindung tritt. Letzteres vereinigt sich mit überschüssigem Arsensulfid zu einem Schwefelsalz; nie entsteht hierbei eine Oxydationsstufe des Schwefels.

5 At. Kali (5 KO) z. B. zerlegen sich mit 1 At. Arsensulfid (AsS_3) zu 1 At. arsenigsaurem Kali ($2KO . AsO_3$) und 3 At. Schwefelkalium (3 KS); letzteres löst in der Kälte doppelt so viel Arsensulfid auf, als das neutrale Schwefelsalz enthält (s. unten).

Wenn diese Auflösung mit einer Säure versetzt wird, so wird das Schwefelkalium zerlegt in Kali, was sich mit der Säure verbindet, und in Schwefelwasserstoff, welcher genau hinreicht, um die in der Flüssigkeit befindliche arsenige Säure in Sulfid und Wasser umzusetzen, so dass also Arsensulfid, sowohl das mit dem Schwefelkalium verbundene, als das neu gebildete, niederfällt, ohne dass sich Schwefelwasserstoff entwickelt.

Arsensulfidsalze, Sulfarsenite, Berzelius. Die Verbindungen von Arsensulfid mit Sulfobasen. Die Kenntniss dieser Salze verdanken wir fast nur den Untersuchungen von Berzelius [1]).

Das Arsensulfid vereinigt sich mit Schwefelbasen in mannigfaltigen Verhältnissen; in den gewöhnlichsten Verbindungsstufen verhält sich der Schwefel der Schwefelbasis zu dem des Arsensulfids wie 1, 2, 3 : 3. Die Verbindungen, worin sich der Schwefel der Basis zu dem der Säure wie 2 : 3 verhält, sind die gewöhnlichen und werden als neutrale Salze angesehen.

Die neutralen Verbindungen des Arsensulfids mit Schwefelkalium und Schwefelnatrium erhält man durch Glühen der entsprechenden Arsenpersulfidsalze. Wird z. B. neutrales Kalium-Arsenpersulfid ($2KS . AsS_5$) geschmolzen, so verliert es 2 Atome Schwefel und es bleibt neutrales Kalium-Arsensulfid. Löst man Arsensulfid auf in Kaliumsulfhydrat (HS . KS), so wird Schwefelwasserstoff ausgetrieben, und es entsteht saures Kalium-Arsensulfid ($KS . AsS_3$). Dieselbe Verbindung entsteht, wenn Arsensulfid in Alkalihydraten aufgelöst oder mit kohlensauren Alkalien geschmolzen wird; hier ist die Verbindung gemengt mit arsenigsauren Salzen.

Die neutralen Arsensulfid-Alkalimetalle werden durch Wasser zersetzt; vollständiger geschieht dies beim Abdampfen. 3 At. Arsensulfid ($As_3S_9 = 3 AsS_3$) zerlegen sich in 2 At. Arsensulfür ($2 AsS_2$) und 1 At. Arsenpersulfid (AsS_5). Das Arsensulfür schlägt sich nieder in Verbindung mit 1 At. Schwefelbasis als kermesbraunes Pulver, während ein basisches Arsenpersulfidsalz gelöst bleibt.

Die löslichen Verbindungen der arsenigen Säure geben mit Ammoniak neutralisirt, wenn sie Ueberschuss von Säure enthalten und mit den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle in Ueberschuss versetzt und digerirt werden, eine Flüssigkeit, welche freies Alkali und ein Arsensulfidsalz enthält. Auf dieselbe Weise verhalten sich alle unlöslichen Salze der arsenigen Säure. Aus 1 At. arseniger Säure und 4 At. Einfach-Schwefelkalium entsteht 1 At. saures Kalium-Arsensulfid und 3 At. Kali ($AsO_3 + 4KS = KS . AsS_3 + 3KO$). Wird eine höhere

[1]) Dessen Lehrbuch d. Chemie. 5. Aufl. Bd. III. u. Annalen d. Physik. Bd. VII

Schweflungsstufe des Alkalimetalls genommen, so bleibt in der Auflösung die höhere Schweflungsstufe des Arsens. Bei Anwendung von Alkalimetallsulfhydraten bleibt in der Auflösung kein freies Alkali. 1 At. $As O_3 + 3 (KS . HS)$ giebt $3 KS . AS_3 + 3 HO$.

Ammonium-Arsensulfid, Ammoniumsulfarsenit, $2 NH_4 S . AsS_3$, erhält man durch Auflösung von Arsensulfid in Schwefelammonium oder kaustischem Ammoniak. Beim Abdampfen zersetzen sich die Lösungen, mit Weingeist versetzt geben sie einen weissen krystallinischen Niederschlag, der jedoch sehr schnell braun wird. Versetzt man sie vorher mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, so scheiden sich federartige, weisse Krystalle ab von basischem Salz: $3 NH_4 S . As S_3$.

Arsensulfid absorbirt im feingeriebenen Zustande $6^1/_2$ Proc. Ammoniakgas, verliert es jedoch wieder schnell an der Luft.

Barium-Arsensulfid, Bariumsulfarsenit, $2 Ba S . As S_3$, entsteht durch Lösung von Arsensulfid in Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium bei gewöhnlicher Temperatur, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist. Die Flüssigkeit trocknet zu einer gummiähnlichen, rothbraunen, in Wasser völlig löslichen Masse ein. Versetzt man die Lösung mit Weingeist, so fällt ein basisches Salz ($3 Ba S . As S_3$) in krystallinischen Flocken nieder, dasselbe erhält man durch Behandlung einer Lösung von Arsensulfid mit überschüssigem Schwefelbarium.

Beryllium-Arsensulfid, Berylliumsulfarsenit, $2 Be_2 S_3 . 3 AsS_3$. Neutrale Beryllerdesalze fällen aus der mit Arsensulfid gesättigten Lösung von Schwefelnatrium dies Salz als gelben Niederschlag, ohne dass Schwefelwasserstoff entweicht; Säuren entwickeln daraus nur wenig Schwefelwasserstoff und Ammoniak lässt reine Beryllerde zurück.

Blei-Arsensulfid, Bleisulfarsenit, $2 PbS . As S_3$, ist ein rothbrauner, beim Trocknen schwarz werdender Niederschlag, der leicht zu einer spröden, metallisch erscheinenden Masse schmilzt, von glänzend grauem krystallinischen Bruch und grauem Pulver.

Calcium-Arsensulfid, Calciumsulfarsenit, $2 CaS . As S_3$, erhält man am besten durch Digestion von Arsensulfid mit Kalkmilch. Der sich bildende arsenigsaure Kalk bleibt ungelöst, die farblose Lösung liefert bei freiwilligem Verdunsten federförmige Krystalle eines basischen Salzes $3 Ca S . As S_3$, umgeben von einem braunen Syrup, der das neutrale Salz enthält. Wird dies mit mehr Arsensulfid digerirt, so wird es gelb und setzt ein braunes Pulver von Arsensulfür-Calcium ($Ca S . As S_2$) ab. Die Lösung des einen Ueberschuss an Schwefelcalcium enthaltenden Salzes, mit Alkohol versetzt, giebt einen weissen Niederschlag von der Zusammensetzung $3 Ca S . As S_3 + 15$ aq., die des Salzes mit Ueberschuss an Arsensulfid zwar auch eine weisse Fällung, aber der Niederschlag wird schnell braun.

Cersulfuret-Arsensulfid, Cersulfuretsulfarsenit, $2 CeS . AsS_3$. Die Ceroxydulsalze werden durch Arsensulfid-Natrium gelb gefällt. Die Farbe des Niederschlages nimmt beim Trocknen noch an Intensität zu. Er ist wenig löslich in Wasser, schmilzt beim anfangenden Glühen, wobei ein Theil des Arsensulfids verflüchtigt wird, zu einer im Fluss durchsichtigen Masse. Durch Rösten entweicht leicht alles Arsen und schwefelsaures Salz bleibt zurück.

Chromsesquisulfuret-Arsensulfid, Chromsesquisulfuret-

Digitized by Google

sulfarsenit, $2\,Cr_2S_3 \,.\, 3\,AsS_3$. Durch doppelte Zersetzung zu erhaltender graugelber, beim Trocknen grüngelb werdender Niederschlag. Er schmilzt in der Hitze, wobei sich Arsensulfid verflüchtigt, zu einer glänzenden grauen Masse, aus der eine höhere Temperatur noch einen Theil des rückständigen Arsensulfids austreibt. An der Luft erhitzt, verbrennt der Rückstand unter Entwickelung von schwefliger und arseniger Säure zu Chromoxyd.

Eisensesquisulfuret-Arsensulfid, Eisensesquisulfuretsulfarsenit, $2\,Fe_2S_3 \,.\, 3\,AsS_3$, ist ein olivengrüner, ebenfalls im Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher, trocken grün, nach dem Zerreiben schön gelbgrün erscheinender Niederschlag, der in der Hitze leicht schmilzt, bei Rothglühhitze sich zersetzt und reines arsenfreies Schwefeleisen hinterlässt.

Eisensulfuret-Arsensulfid, Eisensulfuretsulfarsenit, $2\,FeS \,.\, AsS_3$, ist ein braunschwarzer Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Arsenpersulfid-Natriums mit braungelber Farbe auflöst; getrocknet erscheint er graubraun, zerrieben dunkel grünlich. Beim Erhitzen entwickelt sich schweflige Säure und Schwefelarsen, und reines arsenfreies Schwefeleisen bleibt zurück. Der getrocknete Niederschlag enthält stets Eisenoxyd, gemengt mit dem folgenden Salze.

Goldsesquisulfuret-Arsensulfid, Goldsesquisulfuretsulfarsenit, $2\,AuS_3 \,.\, 3\,AsS_3$, ist ein gelber, beim Absetzen dunkler, beim Trocknen fast schwarz werdender Niederschlag, der zerrieben ein gelbbraunes Pulver darstellt. Er giebt bei dunkler Rothglühhitze, wo er schmilzt, einen Theil des Sulfids ab, erstarrt zu einer durchsichtigen, gelbrothen, bei trockenem Zerreiben ein gelbbraunes Pulver gebenden Masse. Wird aber das Zerreiben unter Wasser fortgesetzt, so nimmt das Pulver Metallglanz an, wie von reducirtem Gold. Das Wasser löst dabei nichts auf. Erst bei vollkommener Weissglühhitze verflüchtigt sich alles Schwefelarsen.

Kadmium-Arsensulfid, Kadmiumsulfarsenit, $2\,CdS \,.\, AsS_3$, bildet sich als gelber Niederschlag, wenn die Lösung von Kadmiumsalzen durch eine gesättigte Lösung von Arsensulfid in Schwefelammonium gefällt wird. Der Niederschlag wird beim Trocknen pomeranzengelb, in der Hitze wird er halbflüssig, ein Theil des Arsensulfids verdampft und es bleibt eine geschmolzene basischere Verbindung von grauer Farbe zurück.

Kalium-Arsensulfid, Kaliumsulfarsenit, $2\,KS \,.\, AsS_3$. Wenn Kalium-Arsenpersulfid ($2\,KS \,.\, AsS_5$) in einer Retorte bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Schwefels geschmolzen wird, so erhält man eine dunkel gefärbte, nach dem Erkalten gelbe Masse von angegebener Zusammensetzung. Bei Behandlung mit Wasser löst sich Kalium-Arsenpersulfid ($3\,KS \,.\, AsS_5$) auf, während Kalium-Arsensulfür zurückbleibt.

Wenn Arsensulfid bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium bis zur Entweichung alles Schwefelwasserstoffgases gelöst wird, so enthält die Lösung Arsensulfid-Kalium ($KS \,.\, 2\,AsS_3$). Man kann sie ohne Zersetzung nicht verdampfen, indem sie dabei ein braunes Pulver fallen lässt, welches Arsensulfür-Kalium ($KS \,.\, AsS_2$) ist. Vermischt man die Lösung mit Alkohol, so bildet sich zuerst ein weisser Niederschlag von einem mehr Schwefelkalium ($3\,KS \,.\, AsS_3$)

Digitized by Google

enthaltenden Salze, es wird aber bald dunkelbraun, syrupartig und setzt Arsensulfür ab.

Schmilzt man kohlensaures Kali in einer Retorte so lange mit Arsensulfid, bis der Ueberschuss abdestillirt ist, so bleibt eine Masse von der Zusammensetzung $KS . AsS_3$ zurück. Wasser zerlegt sie, wobei sich $KS . 2 AsS_3$ auflöst und eine rothe, noch mehr Arsensulfid enthaltende Verbindung ungelöst bleibt.

Kobalt-Arsensulfid, Kobaltsulfarsenit, $2 CoS . AsS_3$, ist ein dunkelbrauner Niederschlag, die Flüssigkeit hat anfangs dieselbe Farbe, klärt sich aber allmälig. Er wird beim Trocknen schwarz, ist löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels und giebt beim Glühen in verschlossenen Gefässen einen dem Kobaltglanz gleich zusammengesetzten Rückstand.

Lithium-Arsensulfid, Lithiumsulfarsenit, gleicht in jeder Beziehung den entsprechenden Natrium- und Kaliumsalzen.

Magnesium-Arsensulfid, Magnesiumsulfarsenit. Die wässerige Lösung wird beim Abdampfen hellbraun, eben so beim Abkühlen bis — 5° C., und setzt etwas Magnesium-Arsensulfür als braunes Pulver ab, trocknet zu einer zähen, zuletzt fest werdenden Masse ein, die bis auf den geringen braunen Rückstand in Wasser löslich ist.

Mangan-Arsensulfid, Mangansulfarsenit. Die mit Arsensulfid gesättigte Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium schlägt aus den löslichen Manganoxydullösungen ein hellrothes, beim Trocknen pomeranzengelb werdendes Pulver nieder. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen bleibt nach Verflüchtigung eines grossen Theiles von Arsensulfid eine gelbgrüne Verbindung zurück, aus welcher Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung das Mangan auszieht und Arsensulfid zurücklässt.

Molybdän-Arsensulfid, Molybdänsulfarsenit. Die salzsaure Lösung von Molybdänsäure giebt mit Natrium-Arsensulfid ein dunkelbraunes, beim Trocknen schwarz werdendes Pulver, welches beim Glühen unter Verlust von Arsensulfid und Schwefel Schwefelmolybdän (MbS_2) hinterlässt.

Natrium-Arsensulfid, Natriumsulfarsenit ist dem Kaliumsalz in jeder Beziehung ähnlich.

Nickel-Arsensulfid, Nickelsulfarsenit, $2 NiS . AsS_3$. Schwarzer Niederschlag, der bei der Destillation leicht alles Sulfid verliert und gelbes, zusammengesintertes Schwefelnickel hinterlässt.

Platinbisulfuret-Arsensulfid, Platinbisulfuretsulfarsenit, $PtS_2 . AsS_3$. Der sich bildende Niederschlag ist zuerst dunkelgelb, wird aber bald dunkelbraun, getrocknet ist er schwarz. Beim Erhitzen entweicht ein Theil des Arsensulfids, es bildet sich eine graue, metallisches Pulver gebende, leicht schmelzbare Masse, die noch Schwefel und Arsen enthält.

Quecksilbersulfuret-Arsensulfid, Quecksilbersulfuretsulfarsenit, $2 HgS . AsS_3$. Es bildet einen pomeranzenrothen flockigen Niederschlag, der bei Ueberschuss an Quecksilberchlorid weiss wird, bei Ueberschuss des Fällungsmittels aber seine Farbe behält. Er wird beim Trocknen dunkelbraun und giebt zerrieben ein gelbes Pulver; sublimirt ist es $HgS . AsS_3$, grau, metallglänzend, in dünnen Schichten durchscheinend, bei feinem Zerreiben ein gelbes Pulver liefernd.

Quecksilbersubsulfuret-Arsensulfid, Quecksilbersubsul-

Digitized by Google

furetsulfarsenit, $2 Hg_2 S . As S_3$. Schwarzer Niederschlag, der m dann graugrün erscheint, wenn die Lösung Oxyd enthielt. Bei d Destillation decrepitirt er explosionsartig, es destillirt Quecksilber a und das neutrale Quecksilbersulfuretsalz sublimirt in schwarzen, metal glänzenden, undurchsichtigen Rinden, die beim Zerreiben ein roth Pulver geben.

Silber-Arsensulfid, Silbersulfarsenit, $2 Ag S . As S_3$. Ei hellbrauner, zuerst durchsichtiger, beim Ansammeln schwarz werdend Niederschlag, der trocken erhitzt schmilzt und einen Theil des Sulfi sublimiren lässt. Die schwarze geschmolzene Masse giebt ein braun Pulver. Wird saures Arsensulfid-Natrium durch eine gesättigte Lösun von Chlorsilber in Ammoniak gefällt, so bildet sich ein dunkelgelbe Niederschlag, eine sehr basische Verbindung: $6 Ag S . As S_3$.

Uransesquisulfuret-Arsensulfid, Uransesquisulfuretsul arsenit, $2 U_2 S_3 . As S_3$. Ein schmutzig gelber Niederschlag, der beim E hitzen schmilzt, einen Theil Sulfid verliert, und nach dem Weissglühe eine graue poröse Masse hinterlässt, die nicht frei von Arsensulfid is

Wismuth-Arsensulfid, Wismuthsulfarsenit, $2 Bi S_3 . As S$ Ein rothbrauner, beim Trocknen schwarz werdender Niederschla Durch Schmelzen erhält man eine graue metallglänzende krystallin sche Masse, welche die basische Verbindung ist.

Zink-Arsensulfid, Zinksulfarsenit, $2 Zn S . As S_3$. Scheide sich als citronengelber Niederschlag ab; die darüber stehende Flüssig keit bleibt farblos, beim Trocknen wird er blass pomeranzengel Bei der Destillation entweicht Sulfid, während eine zusammengesin terte basischere Verbindung zurückbleibt. Bei stärkerer Hitze bleib nur reines Zinksulfuret.

Zinnsulfuret-Arsensulfid, Zinnsulfarsenit, $2 Sn S . As S_3$ Dunkel rothbrauner Niederschlag, der unschmelzbar ist, aber eine Theil seines Sulfids in der Hitze verliert.

Zinnbisulfid - Arsensulfid, Zinnbisulfuretsulfarsenit $Sn S_2 . As S_3$. Ein schleimig gelber Niederschlag, der beim Trockner pomeranzengelb wird.

Zirconium-Arsensulfid, Zirconiumsulfarsenit, $2 Zr_2 S_3 . As S_3$, pomeranzengelber Niederschlag, der nicht ganz unlöslich in dem Fällungsmittel ist.

Arsenpersulfid.

Arsensupersulfid, Sulfarsensäure. $As S_5$.

Dies ist die der Arsensäure correspondirende Schwefelungsstufe des Arsens. Am leichtesten wird sie erhalten, wenn arsensaures Kali ($2 KO . As O_5$), in Wasser aufgelöst und vollständig durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt wird; man erhält eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die bei Zusatz einer Säure Arsenpersulfid fallen lässt, indem die Schwefelbasis unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Durch Zersetzung von Arsensäure mit Schwefelwasserstoff erhält man diese Verbindung ebenfalls, obwohl ungleich langsamer, wenn man nicht die Lösung auf 70° bis 80° C. erwärmt. Der Niederschlag ist dem Arsensulfid in der Farbe und Beschaffenheit so ähnlich, dass beide durch das Auge kaum von einander unterschieden werden können; er besitzt übrigens gewöhnlich eine etwas hellere Farbe. Im trockenen Zustande stellt es ein hochgelbes

Digitized by Google

Pulver dar, welches schwieriger als Schwefel schmilzt, und dabei dunkler und röthlich wird; für sich erhitzt, sublimirt es ohne Veränderung zu einer zähen, rothbraunen, nicht krystallinischen Masse; erkaltet ist sie durchsichtig und gelbroth. Mit Alkohol gekocht, entzieht ihm dieser etwas Schwefel; frisch niedergeschlagen röthet es Lackmus, löst sich mit grosser Leichtigkeit in Alkalien und kaustischem concentrirten Ammoniak; durch verdünntes Ammoniak wird es in Schwefel und in Arsensulfid zersetzt. Es zerlegt die Sulfhydrate unter Austreibung von Schwefelwasserstoff; eben so leicht zerlegt es die kochenden kohlensauren Alkalien. Es verbindet sich mit Schwefelbasen zu **Sulfosalzen**.

Wenn eine Auflösung von neutralem Arsenpersulfid-Natrium oder Kalium mit Alkohol vermischt und die filtrirte kochende Flüssigkeit bis auf zwei Drittel abgedampft wird, so scheiden sich aus derselben glänzende Krystallgruppen ab, welche gegen 1 At. Arsen 9 At. Schwefel enthalten, ohne Zweifel Verbindungen von Schwefel mit Arsenpersulfidsalzen.

Arsenpersulfidsalze, Sulfarseniate, (Berzelius). Alle arsensauren Salze, mit den Schweflungsstufen der Alkalimetalle in Berührung, werden davon zersetzt in Arsenpersulfidsalze. Diese Zerlegung erfolgt auf eine ähnliche Art, wie die der arsenigsauren Salze unter denselben Umständen (s. **Arsensulfidsalze** S. 320). Die Verbindungen des Arsenpersulfids mit alkalischen Schwefelmetallen sind im wasserfreien Zustande gelb; mit chemisch gebundenem Wasser sind sie farblos oder gelblich; sie besitzen einen schwefelartigen, ekelhaft bitteren Geschmack. Durch Säuren werden sie zersetzt unter Fällung von Arsenpersulfid; alle Salze der Radicale der Alkalien, alkalischen Erden, Beryllerde und Yttererde sind, so wie einige der schweren Metalle, löslich. Die neutralen lassen sich nicht krystallisiren, die basischen nehmen leichter regelmässige Form an. Die neutralen zerlegen sich beim Glühen in Schwefel und ein Arsensulfidsalz, die basischen werden nicht verändert. Die Auflösungen verändern sich an der Luft; durch Absorption von Sauerstoff entsteht unterschwefligsaures und arsenigsaures Salz, was in Auflösung bleibt; es schlägt sich Arsenpersulfid und Schwefel nieder.

Diese Salze existiren in den verschiedenen Sättigungsgraden; diejenigen, worin der Schwefel der Basis sich zu dem des Arsenpersufids verhält, wie 2 zu 5, werden als die neutralen betrachtet (**Berzelius**).

Alle Oxydationsstufen des Arsens verwandeln sich bei Digestion mit den löslichen Polysulfureten der Alkalimetalle in Arsenpersulfidsalze (s. **Arsensulfidsalze**), die sich leicht und vollständig lösen.

Ammonium-Arsensupersulfid, Ammoniumsulfarseniat, $2NH_4S.AsS_5$, erhält man durch Auflösen von Arsenpersulfid in Schwefelammonium. Die Lösung giebt beim Verdunsten eine zähe, rothgelbe Masse, die nicht vollständig ohne Zersetzung getrocknet werden kann; beim Erhitzen schmilzt sie zuerst, dann geht eine gelbe, Zweifach-Schwefelammonium enthaltende Flüssigkeit über und zuletzt sublimirt Arsensulfid, $2NH_4S \,.\, AsS_5 = 2NH_4S_2 + AsS_3$.

Kocht man die Lösung, so wird sie braungelb, beim Erkalten setzt sie ein gelbes Pulver ab, welches die Zusammensetzung $NH_4S.12AsS_5$ hat.

Die wässerige Lösung des neutralen Salzes wird durch Alkohol

Digitized by Google

gefällt und ein saures Salz $NH_4S.AsS_5$ bleibt gelöst. Vermischt man dagegen vorher die Lösung mit Schwefelammonium, erwärmt und setzt dann Alkohol zu, so wird beim Erkalten basisches Salz, $3NH_4S.AsS_5$, in prismatischen Krystallen abgeschieden.

Leitet man über trockenes Arsensupersulfid Ammoniakgas, so erhält man eine weisse Salzmasse. Die Lösung in Wasser setzt bald einen gelben Niederschlag ab, wie überhaupt die Verbindung an der Luft alles Ammoniak verliert. Concentrirtes wässeriges Ammoniak löst das Supersulfid, verdünntes aber zersetzt dasselbe und hinterlässt Schwefel.

Barium - Arsenpersulfid, Bariumsulfarseniat, $2BaS$ AsS_5, bildet sich, wenn neutrale arsensaure Barytlösung bis zur Sättigung mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Sie trocknet zu einer rissigen citronengelben Masse ein, welche Wasser anzieht, zu Pulver zerfällt und vollständig löslich in Wasser ist. Wird es in einer Retorte zum Glühen erhitzt, so sublimirt Schwefel und Arsensulfid, es bleibt eine braune Masse, die sich mit Hinterlassung einer braunen Materie leicht in Wasser löst, zu einer gelben, nicht krystallinischen Substanz eintrocknet und die Zusammensetzung $3BaS.AsS_5$ besitzt. Auch durch Behandlung der neutralen Lösung mit Schwefelbarium und Verdunsten derselben unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure bei einer Temperatur wo erstere gefriert, erhält man die Verbindung nach der Verdunstung alles Eises in Form von Schuppen. Fällt man die Lösung durch Alkohol, so entsteht eine käsige Masse, welche dieselbe Verbindung, jedoch chemisch gebundenes Wasser enthaltend, zu sein scheint. Die Lösung enthält saures Salz ($BaS.AsS_5$). Dampft man sie ab, so scheidet sich ein gelbes Pulver $BaS.3AsS_5$ ab und die Lösung enthält dann neutrales Salz.

Beryllium-Arsenpersulfid, Berylliumsulfarseniat. Arsenpersulfid, mit Beryllerdehydrat und Wasser digerirt, wird in kleiner Menge mit gelber Farbe gelöst, durch Säuren daraus wieder gefällt. Beryllerdesalze, mit Natrium-Arsensupersulfid versetzt, geben keinen Niederschlag.

Blei-Arsenpersulfid, Bleisulfarseniat, $2PbS.AsS_5$ und $3PbS.AsS_5$, sind durch doppelte Zersetzung darstellbare Niederschläge, ersterer ist schwarzbraun, letzterer schön roth. Beim Trocknen werden jedoch beide ganz schwarz.

Calcium - Arsenpersulfid, Calciumsulfarseniat, $2CaS$ AsS_5, ist dem Bariumsalze in jeder Beziehung ähnlich. Beim Eindampfen gesteht es zu einem Syrup, der bei weiterer freiwilliger Verdunstung zu einer gelben undurchsichtigen, bei 60° C. ihr Wasser verlierende Masse wird. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, schwillt auf und löst sich von den Gefässwänden. Das der Formel $3CaS.AsS_5$ entsprechende Salz bildet sich, wenn das vorhergehende mit überschüssigem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium digerirt, oder wenn die Lösung des neutralen Salzes mit Alkohol versetzt wird, wo es sich je nach dem Wassergehalt als Pulver oder ölige Flüssigkeit abscheidet. Ein saures Salz ist nicht bekannt.

Cersesquisulfuret - Arsenpersulfid, Cersesquisulfuret-sulfarseniat, $2Ce_2S_3.8AsS_5$, ist ein gelbweisser Niederschlag, der nicht ganz unlöslich in Wasser ist, daher bei grosser Verdünnung der Lösungen nicht erscheint.

Digitized by Google

Cersulfuret-Arsenpersulfid, Cersulfuretsulfarseniat, $2 CeS . AsS_5$ und $3 CeS . AsS_5$. Durch doppelte Zersetzung zu erhaltende, schön gelbe, beim Trocknen etwas dunkler werdende Niederschläge.

Eisensesquisulfuret-Arsenpersulfid, Eisensesquisulfuretsulfarseniat, $2 Fe_2S_3 . 3 AsS_5$, bildet einen graugrünen, thonfarbigen, im Ueberschuss des Fällungsmittels mit sehr dunkler Farbe löslichen Niederschlag, der sich beim Trocknen unverändert erhält, in der Hitze leicht schmilzt, dabei Schwefel verliert und in das ebenfalls leicht schmelzbare Arsensulfidsalz übergeht.

Eisensulfuret-Arsenpersulfid, Eisensulfuretsulfarseniat, $2 FeS . AsS_5$, ein dunkelbrauner, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag, der sich beim Trocknen zersetzt, Rostfarbe annimmt und ein Gemisch des vorhergehenden Salzes mit Eisenoxyd ist.

Goldsesquisulfuret-Arsenpersulfid, Goldsesquisulfuretsulfarseniat, $2 AuS_3 . 3 AsS_5$, ist in Wasser mit rothbrauner Farbe löslich. Fällt man die Goldlösung mit basisch Arsenpersulfid-Natrium, so erhält man einen braunen Niederschlag, der sich nicht auswaschen lässt, weil er auch in reinem Wasser löslich ist. Eisenvitriollösung giebt damit einen nicht näher untersuchten gelbbraunen Niederschlag.

Kalium-Arsenpersulfid, Kaliumsulfarseniat, $2 KS . AsS_5$, erhält man am besten durch Behandlung des entsprechenden Sauerstoffsalzes mit Schwefelwasserstoff und Abdampfung der Lösung unter der Luftpumpe. Es bleibt eine gelbe, zähe Masse. An der Luft wird sie erst flüssig, dann bilden sich darin farblose rhombische Tafeln. Vermischt man die concentrirte Lösung mit Alkohol, so wird sie milchig und setzt eine ölige Flüssigkeit ab, die in gelinder Wärme krystallinisch wird und die Zusammensetzung $3 KS . AsS_5$ zeigt. In der Flüssigkeit bleibt eine weniger Schwefelkalium enthaltende Verbindung ($KS . AsS_5$) gelöst, beim Verdampfen setzt sie AsS_{18} ab.

Löst man Arsenpersulfid bei gewöhnlicher Temperatur in Kaliumsulfhydrat und verdampft die Lösung an der Luft, so scheidet sich erst Schwefel, dann Arsenpersulfid ab, und die syrupartige, nachher zu einer gelben krystallinischen Masse gestehende Flüssigkeit ist ebenfalls das neutrale Kalium-Arsenpersulfid ($2 KS . AsS_5$). Wird in die Lösung dieses Salzes Kohlensäure geleitet, oder saures arsensaures Kali durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so bildet sich ein gelbes Pulver, dessen Zusammensetzung durch die Formel $KS . 12 AsS_5$ ausgedrückt werden kann.

Kobalt-Arsenpersulfid, Kobaltsulfarseniat, $2 CoS . AsS_5$, ist ein brauner Niederschlag, der beim Ansammeln und Trocknen schwarz wird und in überschüssigem Natrium-Arsenpersulfid mit dunkler Farbe löslich ist.

Lithium-Arsenpersulfid, Lithiumsulfarseniat, $2 LiS . AsS_5$, ist eine nicht krystallinische citrongelbe Masse, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht und in Wasser vollkommen löslich ist. Alkohol fällt aus dieser Lösung glänzende farblose Krystallschuppen des basischen Salzes $3 LiS . AsS_5$, welche in heissem Wasser löslich sind und daraus beim Erkalten in sechsseitigen Prismen, beim freiwilligen Verdunsten in vierseitigen Tafeln mit rhombischer Basis krystallisiren. Das saure Salz ist nur in der alkoholischen Lösung bekannt, es kann nicht durch Abdampfen erhalten werden, das Salz mit 12 Aeq. Arsenpersulfid wird wie das Kalisalz dargestellt.

Digitized by Google

Magnesium-Arsenpersulfid, Magnesiumsulfarseniat, $2 MgS . AsS_5$, ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, trocknet zu einer etwas krystallinischen, gelblichen Masse ein, die an der Luft zerfliesst. Die Lösung wird durch Alkohol nicht gefällt, setzt man aber Schwefelwasserstoff-Schwefelmagnesium so lange zu, als noch Entwickelung von Schwefelwasserstoff stattfindet, verdampft die Lösung unter der Luftpumpe und kühlt ab, so erhält man strahlige, farblose, an der Luft feucht werdende Krystalle des basischen Salzes $3 MgS . AsS_5$. Uebergiesst man dieselbe mit Alkohol, so wird neutrales Salz gelöst und ein basischeres, sehr wenig in Wasser lösliches Salz bleibt zurück, dieselbe Verbindung bildet sich beim Glühen des neutralen Salzes, indem ein Theil des Persulfids entweicht. Ein saures Salz scheint nicht zu existiren.

Mangan-Arsenpersulfid, Mangansulfarseniat, $2 MnS . AsS_5$, erhält man am besten durch Digestion von frisch gefälltem Mangansulfuret mit Arsenpersulfid. Es löst sich, wenn viel Wasser zugesetzt wird, ganz auf, im entgegengesetzten Falle bleibt ein Theil als gelbes Pulver ungelöst. Die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen an der Luft, lässt beim Zersetzen durch Säuren viel Schwefelarsen fallen und entwickelt viel Schwefelwasserstoff. Digerirt man kohlensaures Manganoxydul mit Arsenpersulfid, so erhält man, obwohl schwieriger, Arsenpersulfid-Mangan, aber beim Versetzen der Lösung mit Säure entweicht kein Schwefelwasserstoff. Die Lösungen der Manganoxydulsalze werden durch neutrales Natrium-Arsenpersulfid nicht gefällt. Digerirt man das mit Schwefelmangan erhaltene gelbe Pulver mit Ammoniak, so zieht dies einen Theil des Persulfids aus und hinterlässt ein ziegelrothes, nach dem Trocknen blasser erscheinendes, unzersetzt an der Luft trockenbares Pulver, welches der Formel $3 MnS . AsS_5$ entsprechend zusammengesetzt ist; wird es an der Luft stark erhitzt, oder an einer Stelle angezündet, so verbrennt es.

Natrium-Arsenpersulfid, Natriumsulfarseniat, $2 NaS . AsS_5$. Wenn die wässerige Lösung von neutralem arsensauren Natron mit Schwefelwasserstoff behandelt, abgedampft und zuletzt bei gelinder Wärme eingetrocknet wird, so erhält man eine citronengelbe Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht. Es schmilzt bei gelinder Wärme unter Verlust von Wasser zu einer wenig gefärbten Masse und erstarrt dann beim Erkalten wieder mit gelber Farbe. Wenn man die Lösung mit Alkohol versetzt, so fällt dieser weisse Krystallschuppen eines basischen Salzes, $3 NaS . AsS_5 + 15$ aq., welches, wenn es gut ausgewaschen wurde, sich unverändert an der Luft erhält, und aus seiner wässerigen Lösung in regelmässigen Krystallen anschiesst. Aus der siedenden Lösung setzen sich bei rascher Abkühlung lange, sechsseitige, platte Prismen ab, bei freiwilligem Verdampfen oder sehr langsamer Abkühlung vierseitige Prismen mit rhombischer Basis, bei einer unter dem Gefrierpunkte liegenden Temperatur bilden sich milchweisse, undurchsichtige Octaëder mit rhombischer Basis. Die durchsichtigen Krystalle sind gelblich und haben Diamantglanz. Ueber Schwefelsäure verlieren die Krystalle ihr Wasser nicht, wohl aber beim gelinden Erwärmen, wodurch sie ihre Form nicht ändern, aber milchweiss werden; stärker erhitzt, werden sie gelb, unter Entwickelung von etwas Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen in einer Retorte schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der das Was-

Digitized by Google

ser allmälig entweicht; das zurückbleibende Salz decrepitirt schwach unter Schwefelwasserstoffentwickelung, wird gelb und schmilzt bei höherer Temperatur zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten gelb wird und sich ganz in Wasser löst.

In dem Alkohol, durch den man das basische Salz aus dem neutralen gefällt hat, ist das saure Salz ($NaS.AsS_5$) aufgelöst enthalten. Es kann aber daraus nicht in fester Form dargestellt werden. Beim Abdestilliren des Alkohols setzt sich häufig ein Arsensupersulfuret (AsS_{18}) in schönen Krystallschuppen ab.

Das basische Salz $3NaS.AsS_5 + 15aq.$ erhält man auch direct durch Digestion einer Auflösung von Schwefelnatrium mit Arsenpersulfid, oder mit Arsensulfid und soviel Schwefel, dass sich Arsenpersulfid bilden kann, beim Erkalten der abgedampften Lösung scheidet sich die Verbindung in grossen farblosen oder gelblichen Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems ab, welche sich an der Luft nicht verändern.

Das mit Persulfid übersättigte Salz wird wie das entsprechende Kalisalz dargestellt [1]).

Natrium-Ammonium-Arsenpersulfid, Natrium-Ammoniumsulfarseniat, $(3NH_4S.AsS_5) + (3NaS.AsS_5)$, kann erhalten werden durch Vermischen der Lösungen beider basischen Salze mit warmem Alkohol und langsames Abkühlen, wobei es sich in kleinen vierseitigen Tafeln an den Gefässwänden absetzt. Noch leichter gelingt die Darstellung, wenn man in der Lösung des basischen Natronsalzes in sehr wenig kaltem Wasser die richtige Menge Salmiak auflöst und freiwillig verdunsten lässt, worauf das Salz in sechsseitigen gelblichen Prismen anschiesst, welche an der Luft unveränderlich und in Wasser viel löslicher sind als das Natronsalz. Bei der Destillation entweicht Schwefelammonium und etwas Wasser, Natrium-Arsensulfid bleibt zurück.

Die neutralen Salze, mit einander vermischt, trocknen zu einer gelben Masse ein.

Natrium-Kalium-Arsenpersulfid, Natrium-Kaliumsulfarseniat. Wenn die Lösungen der Arsenpersulfidsalze beider Alkalimetalle mit einander gemengt werden, so erhält man ein Doppelsalz, welches in sehr regelmässigen, schwach gelblichen, vierseitigen Tafeln krystallisirt.

Nickel-Arsenpersulfid, Nickelsulfarseniat. In Nickeloxydlösungen entsteht, wenn sie nicht sehr verdünnt sind, sogleich ein dunkelbrauner, beim Trocknen schwarz werdender Niederschlag, wenn sie mit neutralem oder basischem Arsenpersulfid-Natrium versetzt werden. Bei sehr verdünnten Lösungen zeigt sich zuerst nur eine gelbbraune Färbung, später erst der Niederschlag.

Platinbisulfuret-Arsenpersulfid, Platinbisulfuretsulfarseniat, $PtS_2.AsS_5$. Arsenpersulfid-Natrium, sowohl basisches wie neutrales, fällt die Platinlösungen nicht, sondern färbt sie nur dunkelbraun. Eisenvitriol fällt daraus eine schwarzbraune Materie und die Lösung wird farblos.

Quecksilbersulfuret-Arsenpersulfid, Quecksilbersulfuretsulfarseniat, $2HgS.AsS_5$. Sowohl durch basisches wie durch

[1]) Pogg. Annal. Bd. LII, S. 239 und Bd. XC, S. 40.

Digitized by Google

neutrales Arsensulfid-Natrium wird in Quecksilberchlorid ein dunkelgelber Niederschlag erhalten, der beim Trocknen seine Farbe behält. Er sublimirt unzersetzt und giebt ein zinnoberähnliches rothes Pulver.

Quecksilbersubsulfuret-Arsenpersulfid, Quecksilbersubsulfuretsulfarseniat, $2\,Hg_2S \,.\, AsS_5$, wird aus oxydfreien Lösungen mit schwarzer Farbe gefällt; war Oxyd vorhanden, so ist der Niederschlag braungelb und wird beim Trocknen dunkler. Bei der Destillation decrepitirt er heftig, Quecksilber entweicht, und bei höherer Temperatur sublimirt die vorher beschriebene Verbindung des Quecksilbersulfurets.

Silber-Arsenpersulfid, Silbersulfarseniat, $2\,AgS \,.\, AsS_5$. Sowohl das neutrale wie das basische Salz wird aus Silberlösungen mit brauner, beim Trocknen schwarz werdender Farbe gefällt, der Niederschlag setzt sich sehr langsam ab. Beim Erhitzen schmilzt er zu einer glänzenden Metallkugel, ohne dass etwas sublimirt; sie ist geschmeidig und lässt sich daher nicht pulvern. An offener Luft erhitzt bleibt nur Schwefelsilber zurück.

Uransesquisulfuret-Arsenpersulfid, Uransesquisulfuretsulfarseniat, $2\,U_2S_3 \,.\, AsS_5$, ist ein schmutzig gelber Niederschlag, der des basischen Salzes ist etwas dunkler. In einem Ueberschuss des Fällungsmittels sind beide Niederschläge mit dunkelbrauner Farbe löslich.

Zink-Arsenpersulfid, Zinksulfarseniat. Das neutrale Salz ist ein hellgelber, das basische ein noch blasser gelber Niederschlag, nach dem Trocknen erscheinen beide gleich pomeranzengelb.

Zirconium-Arsenpersulfid, Zirkonsulfarseniat. Zirkonerdelösungen werden sowohl durch das basische wie durch das neutrale Kalisalz niedergeschlagen, aber der Niederschlag bildet sich nicht sogleich, er ist nass citronengelb, wird beim Trocknen pomeranzenfarben. Säuren ziehen keine Zirkonerde aus, so wenig wie dieselben Schwefelzirconium verändern.

Ausser diesen Salzen sind noch untersucht: die Antimonverbindung, welche einen brandgelben, leicht schmelzbaren Niederschlag bildet; Chromoxydsalze werden grün gefällt; die Kadmiumverbindung ist ein hellgelbes Pulver; das Strontiumsalz verhält sich wie das Bariumsalz, die Yttriumverbindung wie die des Beryllium. Sowohl die basische wie die neutrale Wismuthverbindung bilden dunkelbraune, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliche Niederschläge. Molybdänsäure wird durch Arsenpersulfid-Natrium nicht gefällt, auch Vanadoxyd nicht, aber die blaue Lösung wird entfärbt. *(J. L. — V.) Schl.*

Arsenwasserstoff. Arsen bildet mit Wasserstoff zwei Verbindungen, H_3As und H_2As, von denen die eine gasförmig, die andere fest und pulverförmig ist.

Arsenwasserstoffgas, H_3As, ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, das bei — 40° C. tropfbarflüssig, aber selbst bei — 110° C. noch nicht fest wird. Das specifische Gewicht ist, nach Dumas, 2,695.

Man erhält diese Verbindung rein, wenn Zinkarsenür (Arsenzink) in Schwefelsäure, die mit ihrem dreifachen Gewicht Wasser verdünnt ist, aufgelöst wird; es kann über ausgekochtem Wasser aufgefangen werden.

Das zur Bereitung des Arsenwasserstoffs dienende Arsenzink bereitet man, nach Soubeiran's Vorschrift, am besten auf die Weise, dass man gleiche Theile fein granulirtes Zink und zerstossenes Arsen

Digitized by Google

in einer thönernen Retorte (oder einem bedeckten Tiegel) erhitzt. Bei der Vereinigung beider Metalle wird so viel Wärme frei, dass die Masse schmilzt. — Bei der Darstellung des Gases aus dieser Verbindung durch Uebergiessen mit der verdünnten Schwefelsäure in einem Gasentwickelungsapparat kann man bei der furchtbaren Giftigkeit desselben nicht genug Vorsicht anwenden, dass keine Gasblase frei in die Atmosphäre austritt. Durch Versäumen der nöthigen Vorsicht und Einathmen dieses Gases haben bereits mehrere Chemiker ihr Leben verloren, unter ihnen namentlich Gehlen (1815).

Das Gas besitzt einen höchst unangenehmen eigenthümlichen Geruch. Es ist leicht entzündlich und brennt mit bläulicher Flamme. Die gelbliche Flamme des gewöhnlichen Wasserstoffgases wird bei einer geringen Einmischung von Arsenwasserstoff bläulich.

Leitet man das Gas durch eine nicht zu weite Glasröhre, welche an irgend einer Stelle zum schwachen Glühen erhitzt wird, wozu die Flamme einer Weingeistlampe hinreicht, so zerlegt sich das Gas vollständig in Wasserstoffgas und in Arsen, welches sich in der Richtung des Gasstroms jenseits des glühenden Theils als schwarzer, metallisch glänzender Ring absetzt. 2 Vol. Arsenwasserstoffgas geben hierbei 3 Vol. Wasserstoffgas.

Leitet man die Flamme von brennendem Arsenwasserstoff auf einen glatten kalten Körper, eine Porcellan-, Glasfläche etc., so verbrennt der Wasserstoff, und das ausgeschiedene Arsen setzt sich auf den Gegenstand ab und überzieht die Oberfläche desselben mit einem schwarz metallisch glänzenden Anflug, welcher in Salpetersäure und unterchlorigsaurem Natron leicht löslich ist.

Die gleiche Erscheinung zeigt Wasserstoffgas nur wenn ihm Arsenwasserstoff beigemischt ist.

Alles Wasserstoffgas ist gemischt mit mehr oder weniger Arsenwasserstoffgas, wenn es sich aus einer Flüssigkeit entwickelt, welche die kleinsten Mengen arseniger Säure enthält. Wenn also arsenhaltiges Zinn oder Zink in reiner Salzsäure gelöst und das sich entwickelnde Gas durch eine an einer Stelle glühende Glasröhre, oder die Flamme des brennenden Gases auf eine kalte Porcellanfläche geleitet wird, so wird jetzt ein schwarzer metallischer Anflug entstehen. Dasselbe findet statt, wenn arsenhaltige Salzsäure mit reinem Zink zusammengebracht wird. Bei Prüfungen dieser Art, wo Eisen oder Zinn oder andere Metalle zur Entwickelung des Wasserstoffgases angewandt werden, muss das Gas vorher durch eine mehrere Zoll lange, mit lockerer Baumwolle angefüllte Glasröhre geleitet werden, um die durch die Heftigkeit der Gasentwickelung mit fortgerissenen Tröpfchen der Flüssigkeit zurückzuhalten; im entgegengesetzten Falle erhält man leicht schwarze Anflüge von metallischem Eisen, Zinn etc., die an ihrem Verhalten zu Salpetersäure und Schwefelammonium übrigens leicht erkannt werden können.

Wird das Arsenwasserstoffgas über ein glühendes Metalloxyd geleitet, so wird dieses durch den Wasserstoff reducirt und das Arsen verbindet sich vollständig mit dem Metall. Es ist dies die leichteste Methode, das Arsen in einem Gase zu bestimmen, in dem es als Arsenwasserstoff enthalten ist, besonders ist hierzu glühendes Kupferoxyd geeignet.

Zinn, Kalium, Natrium, in dem Gase erhitzt, verbinden sich mit dem Arsen und lassen reines Wasserstoffgas zurück.

Digitized by Google

Aus den Salzen der sogenannten edlen Metalle fällt der Arsenwasserstoff das Metall regulinisch, unter Bildung von Wasser und arseniger Säure.

Manganoxydul, Zinnoxydul und Eisenoxydulsalze werden davon kaum verändert, aus den meisten übrigen Metallsalzen schlägt der Arsenwasserstoff Arsenide dieser Metalle nieder, indem sein Wasserstoff das Oxyd zu Metall reducirt, welches mit dem Arsen in Verbindung tritt. Die Salze derjenigen Metalle, welche von Säuren unter Wasserstoffentwickelung aufgelöst werden, erleiden, nach Soubeiran, keine Veränderung ihrer wässerigen Lösung, wenn Arsenwasserstoffgas hindurchgeleitet wird. Nach H. Rose ist der Niederschlag, welcher sich bildet, wenn das Gas durch überschüssige Quecksilberchloridlösung geleitet wird, eine unlösliche Verbindung von Arsenquecksilber und Quecksilberchlorid, $Hg_3 As + 3 Hg Cl$. Wird dieser Niederschlag, in Wasser vertheilt, mit Arsenwasserstoffgas geschüttelt, so wird alles Quecksilberchlorid zersetzt und es bleibt reines Arsenquecksilber, $Hg_3 As$.

Kupferoxydlösungen absorbiren das Gas unter Zersetzung vollkommen; dieses Metall dient, um seine Reinheit, d. h. Einmischungen fremder Gase, die nicht davon absorbirt werden, zu entdecken.

Körper, die zum Wasserstoff grössere Verwandtschaft haben, zerlegen den Arsenwasserstoff augenblicklich, indem sie sich mit dem Wasserstoff verbinden, wobei Arsen abgeschieden wird. Bei Ueberschuss des zersetzenden Körpers verbindet sich dieser mit dem freigewordenen Arsen. Auf diese Weise verhalten sich Chlor, Jod und Brom, ferner Phosphor und Schwefel; die letzteren, wenn sie zum Schmelzen erhitzt werden. Salpetersäure, Schwefelsäure, lufthaltendes Wasser etc. zerlegen das Gas durch Oxydation des Wasserstoffs. Viele Chloride in wässeriger Auflösung verhalten sich gegen Arsenwasserstoff, wie Chlor für sich allein.

Das beste Mittel, um Arsen aus dem Arsenwasserstoff in fassbare Form zu bringen, ist, ausser der Abscheidung des Arsens durch Erhitzen, eine Lösung von Goldchlorid oder salpetersaurem Silberoxyd. Die erstere zerlegt, nach Jacquelain, das Gas vollständig und leicht in sich abscheidendes Metall und arsenige Säure, erhitzt man die Flüssigkeit mit schwefliger Säure, so wird der Ueberschuss des Goldes gefällt, so dass nur arsenige Säure und Schwefelsäure in derselben vorhanden sind. Wendet man statt des Goldchlorids, salpetersaures Silberoxyd an, so ist das überschüssige Silber durch Salzsäure oder Chlornatrium zu entfernen. Das Antimonwasserstoffgas, welches etwa dem Arsenwasserstoff beigemengt ist, geht nicht in Lösung, sondern fällt das Silber als Antimonsilber (vergl. Antimonwasserstoff S. 143).

Arsenwasserstoff, fester Wasserstoffarsenik. $H_2 As$. Bei der Auflösung von Kalium- und Natrium-Arsenür in Wasser erhielten Gay-Lussac und Thénard weniger Wasserstoffgas, als das Kalium für sich entwickelt haben würde; es schied sich dabei ein braunes Pulver ab, das diese Verbindung von Arsen mit Wasserstoff sein soll. Dies ist bis jetzt der einzige Weg, diese Verbindung darzustellen. Durch Glühen wird sie zersetzt in Wasserstoff und Arsen.

Davy giebt an, eine ähnliche Verbindung erhalten zu haben bei elektrolytischer Zerlegung von Wasser unter Anwendung von Arsen als negative Elektrode. Magnus erhielt so nur eine Spur eines festen

Digitized by Google

Wasserstoffarsens, und Soubeiran, der wie Magnus eine schwache Säule anwandte, erhielt kein solches Product. *(J. L. — V.) Schl.*

Arsid. So bezeichnet L. Gmelin[1]) nach Laurent den dem hypothetischen Amid entsprechenden Arsenwasserstoff, H_2As, welchen man früher wohl in den organischen Arsenverbindungen anzunehmen geneigt war (s. Arsenradicale, organische).

Artanitin ist ein sehr unvollständig bekannter Körper aus den früher als *Radices Artanitae* officinellen Wurzeln von *Cyclamen europaeum*. Der Körper ist von Saladin[2]) zuerst dargestellt und soll sich nach ihm in geringer Menge in den Wurzeln von *Primula veris*, von *Anagallis arvensis*, und von *Limosella aquatica* finden. Es ist nach Saladin, auch von Buchner und von Herberger[3]) untersucht. In neuester Zeit hat de Luca[4]) aus den Wurzeln von Cyclamen einen eigenthümlichen Körper dargestellt, den er als Cyclamin beschreibt, und der von Saladin's Artanitin in wesentlichen Eigenschaften sich verschieden zeigt, der daher als Cyclamin (s. d. Art.) besonders beschrieben werden soll.

Herberger stellt das Artanitin dar, indem er die frischen Wurzeln von Cyclamen mit kaltem Weingeist auszieht, den Auszug in gelinder Wärme abdampft, den Rückstand erst mit Aether (zur Fortschaffung von Wachs) und dann mit kaltem Wasser (zur Befreiung von einem bitteren Extractivstoff) wäscht, hierauf in warmem Alkohol löst, die Lösung mit gereinigter Thierkohle schüttelt und bei sehr gelinder Wärme abdunsten lässt, wobei Artanitin sich in Krystallen abscheidet.

So dargestellt, bildet es zarte weisse Nadeln, die geruchlos sind, äusserst scharf und brennend, nicht bitter schmecken, äusserlich auf die Haut nicht wirken, innerlich in der Dosis von einigen Granen aber Brechen und Stuhlausleerungen bewirken. Es reagirt weder sauer noch alkalisch, ist nicht sublimirbar, sondern zersetzt sich in der Hitze; es ist unlöslich in Aether und in fetten und ätherischen Oelen; leicht löslich dagegen in Alkohol. Vom kalten Wasser erfordert es 500 Thle. zur Lösung; Säuren begünstigen diese Lösung, ohne es zu sättigen. Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt und färbt es, kalt oder wenigstens in gelinder Wärme, sehr lebhaft violettroth, in grösserer Hitze es verkohlend. Durch Sieden seiner Lösungen in Wasser oder Alkohol verliert es seine Schärfe und seine Leichtlöslichkeit in Alkohol. Diese Zersetzbarkeit ist Ursache der geringen Wirksamkeit und des milden Geschmacks der trockenen Wurzeln von Cyclamen. *(P.) Fe.*

Arterienhaut. — Von chemischen Bestandtheilen der Arterienhaut kann, da die letztere aus thierischen Geweben sehr verschiedener chemischer, wie physiologischer Dignität gebildet wird, da ferner in chemischer Hinsicht über die constituirenden Gewebe wenig mehr bekannt ist als ein Theil der Producte ihrer Zersetzung unter ziemlich ungenau ermessenen Einflüssen, nur in sehr unbestimmter Form die Rede sein.

---

[1]) Handbuch der organischen Chemie. Bd. II, S. 50. — [2]) Journ. de chim. med. T. VI, p. 417. — [3]) Buchners Repert. Bd. XXXVII, S. 36. — [4]) Compt. rend. de l'acad. T. XLIV, p. 723; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 330.

Digitized by Google

Die drei wesentlichsten histologischen Elemente der Arterienhaut sind das elastische Gewebe, die contractile Faserzelle und das Bindegewebe oder leimgebende Gewebe, die ersteren beiden unter einander und mit geringeren Mengen der Bindegewebmasse gemischt als vorzugsweise Constituentien der inneren Schichten des Gefässrohres, das letztere als fast ausschliesslicher Bestandtheil der äusseren Gefässschicht, das Gefässrohr verbindend mit den verschiedenen von ihm durchlaufenen Parenchymen.

Chemisch unterscheiden sich die genannten drei Gewebsformen hauptsächlich dadurch, dass, während das elastische Gewebe der Einwirkung von Säuren und Alkalien lange Zeit widersteht, und nach anhaltender concentrirter Anwendung jener Reagentien, namentlich der Schwefelsäure, direct in eines der allgemeineren Zersetzungsproducte thierischer Gewebe, das Leucin, und zwar mit besonders massenhafter Bildung dieses Körpers, übergeht[1]), aus der contractilen Faserzelle schon durch Einwirkung jener Reagentien im verdünnten Zustande ein fibrinähnlicher, auch aus der sogenannten animalen oder quergestreiften Muskelfaser darstellbarer Stoff, das Syntonin, und aus dem Bindegewebe endlich, durch Kochen, vorzugsweise Glutin gemacht werden kann.

Die chemische Stellung dieser drei vorwiegenden Umsetzungsproducte der drei anatomischen Bestandtheile der Arterienhaut ist jedoch keine parallele. Das Syntonin, ein eiweissartiger und dem Albumin und Blutfibrin in seiner Zusammensetzung und wahrscheinlich (worüber noch keine Untersuchungen vorliegen) auch in seinen Zersetzungsproducten nahe stehender Körper, scheint, nach dem jetzigen Stande der Untersuchungen, zu dem gereinigten elastischen Stoff ungefähr in dem Verhältniss zu stehen, wie lösliches Eiweiss zu coagulirtem. Der Leim, das Product der Zersetzung des Bindegewebes durch siedendes Wasser, wird von der Zoochemie, wenn auch als verwandt mit den Proteïnstoffen erkannt, ausser ihrer Reihe verlegt. Auch seine Zersetzung durch dieselben stark wirkenden Agentien, die, aus elastischer Faser fast ausschliesslich, aus Syntonin höchst wahrscheinlich wenigstens theilweise, Leucin entstehen lassen, führt zur reichlichen Bildung dieses Körpers, neben flüchtigen Fettsäuren und flüchtigen organischen Basen, Anilin, Picolin etc.

Auf die chemischen Eigenschaften der die Arterienhaut zusammensetzenden Gewebe gründet sich der genauere mikroskopische Nachweis der einzelnen. Die Fasern der elastischen Haut bleiben unversehrt und geben ein deutliches mikroskopisches Bild, wenn man durch concentrirte Lösungen von Kali oder Natron, oder durch mässig concentrirte Schwefelsäure auf dem Objectträger die organische Muskelfaser und das Bindegewebe aufquellen macht und schliesslich löst. Die abpräparirte und am frischen Object von Bindegewebe nicht deutlich unterscheidbare Muskelhaut (contractiles Gewebe) wird durch Einwirkung von Salpetersäure, mit intensiver Gelbfärbung (die dem Bindegewebe unter gleicher Einwirkung abgeht), in ihre einzelnen länglich lanzettförmigen, zelligen Elemente zerspalten. Das Binde- oder leimgebende Gewebe quillt durch verdünnte Essigsäure schon zu einem homogenen gallertigen Klumpen auf.

Von der Venenhaut unterscheidet sich die Arterienhaut nament-

---

[1]) Zollikofer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 168.

Digitized by Google

lich durch die grössere Dicke ihrer, vorzugsweise durch elastisches Gewebe und organische Muskelfasern gebildeten, inneren Hautschichten.

Die häufig beobachteten Entartungen der Arterienhaut, bekannt unter dem Namen der atheromatösen Degeneration, bestehen in Ablagerungen an Kalksalzen reicher Detritusmassen thierischer Gewebe, unter deren organischen Bestandtheilen Fette und Cholestearin vorwiegen. *V—r.*

Artischocke. Verdeil [1]) hat den grünen Farbstoff der Artischocken und anderer Pflanzen aus der Familie der Synanthereen untersucht, und giebt an, dass er vom Chlorophyll verschieden sei. Er bilde sich bei Einwirkung von Luft, Wasser und Ammoniak auf die zerkleinerten Pflanzentheile; die schön grün gewordene Flüssigkeit giebt mit Essigsäure gefällt einen voluminösen grünen Niederschlag, der nach dem Trocknen dem Indigo gleicht, mit reinen wässerigen Alkalien aber schön grüne Lösungen giebt.

Die Asche der Artischocken ist von Th. Richardson [2]), die der einzelnen Theile der Pflanze sind von Way und Ogston [3]) bestimmt.

Nach Richardson giebt die Artischocke im frischen Zustande 1,17 Proc., getrocknet 6,2 Proc. Asche; Way und Ogston fanden in den Wurzeln, Stengeln und Blättern der Jerusalem-Artischocke im frischen Zustande 1,79, 1,94 und 15,00 Proc.; in der trockenen Substanz 12,2, 4,4 und 28,3 Proc. Asche. Die Bestandtheile der Asche sind:

		Jerusalem-Artischocke [3])		
	Artischocke [2])	Wurzeln	Stengel	Blätter
Kali	24,0	55,9	38,4	6,8
Natron	5,5	—	0,7	3,7
Kalk	9,6	3,3	20,3	40,1
Magnesia	4,1	1,3	1,9	2,0
Schwefelsäure	5,2	3,8	3,2	2,2
Kohlensäure	—	11,8	25,4	24,3
Phosphorsäure	36,2	16,7	3,0	0,6
Kieselsäure	7,0	1,5	1,5	17,5
Eisenoxyd	—	0,5	0,9	1,1
Chlorkalium	—	5,0	—	—
Chlornatrium	3,6	—	4,7	1,8
Phosphorsaures Eisenoxyd	4,8	—	—	—

Fe.

Artiyle nennt Löwig die aus gleichen Aequivalenten Kohlenstoff und Wasserstoff in geraden Zahlen bestehenden Radicale $C_n H_n$, wo *n* eine gerade Zahl ist.

Artocarpus incisa, der auf den ostindischen Inseln einheimische Brotfruchtbaum, dessen Früchte 14 Proc. Stärkmehl, 3 Proc. Eiweiss, 19 Proc. Kleber und Holzfaser, und 63 Proc. Wasser enthalten sollen.

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XLI, p. 588; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 254. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, Tabelle. — [3]) Journ. of the R. Agric. Soc. of England. T. VII [2.] p. 593; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 675.

Digitized by

Arum esculentum. Die frischen Knollen dieser Pflanze geben, nach Herapath[1]) 1,65 Proc. Asche, welche in 100 enthält

61,7 in Wasser lösliche Bestandtheile:

Kali 45,1; Chlornatrium 8,1; Schwefelsäure 3,8; Phosphorsäure 4,7

38,2 in Wasser unlösliche Bestandtheile:

Kalk 18,3; Eisenoxyd 1,1; Schwefelsäure 1,3; Phosphorsäure 11,4 Kieselsäure 6,1. *Fe.*

Arum maculatum. Die frische Wurzel enthält einen scharf schmeckenden Milchsaft, der auf der Haut Entzündung erregt; er ist aber so flüchtig oder leicht zersetzbar, dass er in der trockenen Wurzel nicht mehr vorhanden ist; diese soll 71 Proc. Stärkmehl neben 23 Proc. Gummi und Pflanzenschleim enthalten. *Fe.*

Arundo phragmites. Die trockene Pflanze giebt 4,7 Proc. Asche, welche nach Schulz-Fleeth[2]) in 100 enthält: Kali 8,6 Kalk 5,9; Magnesia 1,2; Eisenoxyd 0,2; Schwefelsäure 2,8; Kieselsäure 71,5; Kohlensäure 6,6; Phosphorsäure 2,0; Chlornatrium 0,4. *Fe.*

Asa dulcis s. Benzoë.

Asa foetida[3]) *Gummi Asae foetidae*, Stinkasant, Teufelsdreck. Die *Asa foetida* ist ein sogenanntes Schleim- oder Gummiharz, welches durch Einschnitt in die Wurzel der *Ferula Asa foetida*, einer in Persien in den Gebirgen von Chorassan und Laar, sowie in Syrien und Lybien vorkommenden Umbellifere, und Eintrocknen des ausfliessenden Milchsaftes gewonnen wird. Doch hat man Grund, anzunehmen, dass die *Asa foetida* auch aus anderen Ferulaceen, so aus *Ferula persica* (Pope), welche den Geruch des Stinkasants in hohem Grade besitzt, stammt. Royle glaubt ferner, dass *Prangos pabularia* eine von den Silphionarten der Alten, und eine in Ostindien namentlich in Thibet vorkommende Umbellifere ebenfalls *Asa foetida* liefere.

Pereira unterscheidet drei in den Handel kommende Varietäten der *Asa foetida*. 1. *Asa foetida in granis* oder *lacrymis*, wahrscheinlich von *Ferula persica* abstammend, und ziemlich selten; 2. *Asa foetida in massis*, von *Ferula Asa foetida*, die gewöhnliche Sorte, und 3. *Asa foetida petraea*. Die *Asa foetida in granis* bildet rundliche breitgedrückte kleinere Stücke oder Thränen, die *Asa foetida in massis* grössere unregelmässige Stücke. Aeusserlich sind dieselben gelblich- bis röthlichbraun, auf dem Bruche muschelig, weisslich oder weiss und von Wachsglanz. Durch die Einwirkung des Lichtes und der Luft werden die frischen Bruchflächen nach wenig Stunden violettroth bis pfirsichblutroth gefärbt. Der Stinkasant besitzt Wachsconsistenz, ist schmelzbar, erweicht schon in der warmen Hand und ist brennbar. Er besitzt einen ekelhaften knoblauchartigen Geruch (daher der Name Teufelsdreck), und einen bitterscharfen widerlichen Geschmack. Gleichwohl benutzen ihn einige

---

[1]) Quart. Journ. of chem. Soc. T. III. p. 193; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 383. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 80.

[3]) Literatur: Pope, Phil. Transact. Bd. LXXV. — Royle, Illustr. S. 23. — Pelletier, Bullet. de pharm. Vol. III, p. 556. — Brandes, Repert. Bd. VI S. 1. — Trommsdorff, Trommsdorff's neues Journ. Bd. II, S. 137. — Angelini, Brandes' Arch. Bd. XXII, S. 142. — Zeise, Schweigg. Journ. Bd. XLVI, S. 32. Johnston, Phil. Mag. Dec. 1838; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 511.

Digitized by Google

asiatische Stämme als Gewürz zu ihren Speisen. Der Stinkasant ist löslicher in Weingeist als in Wasser, und giebt mit Wasser der Destillation unterworfen ein schwefelhaltiges ätherisches Oel. Nach den Analysen von Pelletier, Trommsdorff, Brandes und Hlasiwetz sind die wesentlichen Bestandtheile der *Asa foetida; Asa foetida*-Harz, Pflanzengummi, Bassorin, ätherisches Oel und saurer äpfelsaurer Kalk nebst Cellulose und anorganischen Salzen. Pelletier fand in 100 Thln. *Asa foetida*: Harz 65,00, Gummi 19,44, Bassorin 11,16, flüchtiges Oel 3,60, äpfelsauren Kalk und Verlust 0,30. Das Harz des Stinkasants ist schwefelfrei, es löst sich in Weingeist auf und wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser ausgeschieden. Es ist, nach Johnston nach der Formel $C_{40}H_{26}O_{10}$ zusammengesetzt und färbt sich unter der Einwirkung der Sonnenstrahlen violett. Nach Brandes enthält der Stinkasant zwei Harze, ein in Aether lösliches, und ein darin unlösliches. Zur Gewinnung des Harzes zieht man die *Asa foetida* mit Weingeist aus und destillirt den grössten Theil desselben ab. Die zurückbleibende concentrirte Lösung des Harzes wird mit Wasser vermischt, wodurch sich das Harz als ein gelblichweisser fast geruchloser Niederschlag abscheidet. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit grüner Farbe gelöst und durch Wasser aus dieser Lösung in rothen Flocken wieder ausgeschieden. Wird das Harz aus einer Retorte destillirt, so verliert es zuerst das ihm anhängende Wasser und etwas ätherisches Oel, schäumt dabei stark und entwickelt Schwefelwasserstoff. Hierauf siedet es ruhig, wird tiefbraun, und es gehen hierauf Oele über, welche nacheinander grün, blau, violett und roth gefärbt sind und mehr oder minder aromatisch riechen. Aus dem violetten Theile nimmt Kalilauge einen Antheil auf, der sich an der Luft intensiv roth färbt. Wird die Kalilauge, welche zum Waschen der Destillationsproducte gedient hat, mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, so geht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff eine milchige Flüssigkeit über, die etwas ätherisches Oel enthält, welches schwerer als Wasser ist und von einem Gehalte an Ameisensäure und Essigsäure sauer reagirt. (Hlasiwetz). Die *Asa foetida* findet als Arzneimittel Anwendung. *G. — B.*

Asa foetida-Oel. Die *Asa foetida* verdankt ihren eigenthümlichen Geruch einem schwefelhaltigen ätherischen Oele, welches durch Destillation der *Asa foetida* mit Wasser aus Glasgefässen gewonnen werden kann. 100 Thle. *Asa foetida* geben ungefähr 3 Thle. Oel. Dasselbe ist von Hlasiwetz [1]) näher untersucht worden. Die beste Methode zur Gewinnung des Oeles besteht darin, dass man den Stinkasant, in kleinere Stücke zerschlagen, mit Wasser aus grossen Glaskolben, die in einem Kochsalzbade erhitzt werden, unter passender Abkühlung der Destillation unterwirft. Wird das Oel aus Metallgefässen destillirt, so laufen letztere von gebildetem Schwefelmetall schwarz an, das Oel ist dann dunkel von Farbe und der Rückstand in der Blase brennt leicht an. Das aus Glasgefässen destillirte Oel dagegen ist gleich vom Anfang an lichtgelb, dünnflüssig, hell, von penetrantem sehr widrigen und äusserst fest haftenden Asageruch, und kann nach

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 23.

Digitized by Google

dem Trocknen über Chlorcalcium zu allen weiteren Versuchen sofort ohne weitere Reinigung verwendet werden.

Das *Asa foetida*-Oel ist in starkem Weingeist und Aether sehr leicht löslich, in nicht unbedeutender Menge auch in Wasser, besitzt einen anfangs milden, hintennach kratzenden Geschmack, wirkt nicht wie andere schwefelhaltige Oele hautröthend, und reagirt neutral. Beim Stehen entwickelt es beträchtlich Schwefelwasserstoff, eine Eigenschaft, welche auch die *Asa foetida* selbst besitzt. Es erstarrt in einer Kältemischung weder ganz noch theilweise, und zersetzt sich beim Kochen, welches zwischen + 135° bis 140° C. beginnt, unter fortwährender Schwefelwasserstoffentwickelung.

In frischem Zustande ist das Oel sauerstofffrei, und besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel. Bei längerem Stehen an der Luft und in schlecht verschlossenen Gefässen wird es sauer und verändert ein wenig seinen Geruch. Es ist Hlasiwetz nicht gelungen, bei der Analyse des Oeles übereinstimmende Zahlen zu erhalten (Oel von verschiedenen Bereitungen gab 64,2 bis 69,3 Kohlenstoff, 9,1 bis 10,5 Wasserstoff und 20,2 bis 25,4 Schwefel), unzweifelhaft, weil es ein Gemenge ist von $C_{12}H_{11}S_2$ und $C_{12}H_{11}S$ in wechselnden Verhältnissen, d. i. ein Gemisch verschiedener Sulfurete eines dem Allyl homologen Radicals $C_{12}H_{11}$.

Bei Destillation des Oeles in einem Strome von Ammoniakgas setzen sich bei 150° C. im Halse der Retorte Krystalle von Schwefelammonium ab. Dasselbe bildet sich auch durch blosses Einleiten von Ammoniak in rohes Oel.

Beim Erhitzen des Oeles mit Einfach-Schwefelkalium findet bei 150° C., mit Fünffach-Schwefelkalium bei 185° C., lebhafte Schwefelwasserstoffentwickelung statt, während das Oel von aufgelöstem Schwefel immer dunkeler wird.

Salzsaures Gas färbt das Oel roth, violett, endlich schwarz, und macht es dickflüssig. Aehnlich wirkt Chlor unter Entwickelung von Salzsäure, Chlorschwefel und Bildung einer theerartigen Masse.

Salpetersäure, Chromsäure, Natron-Kalk und Aetznatron bewirken Oxydation des Oeles.

Kalium veranlasst Gasentwickelung und Bildung von Schwefelkalium. Der Schwefelgehalt des rückständigen Oeles ist zuweilen bis auf 9,4 Proc. vermindert, und das Oel zeigt einen anderen aromatischen Geruch. Löst man das gebildete Schwefelkalium in wenig Wasser auf und sättigt mit Essigsäure, so nimmt man, wenn die Schwefelwasserstoffentwickelung nachgelassen hat, einen auffallenden Zimmtgeruch wahr.

Mit einem Ueberschuss von Silberoxyd bildet das Oel ein schwarzes schon bei 100° C. ins Kochen kommendes Gemisch. Dabei wird Wasser und Schwefelsilber gebildet. Das davon abdestillirte Oel besitzt eine mit dem rohen Oele übereinstimmende Zusammensetzung und enthält namentlich nicht weniger Schwefel. Hlasiwetz fand darin 65,64 und 65,57 Kohlenstoff, 10,00 und 10,29 Wasserstoff, und 24,81 Schwefel. Er glaubt, dass durch das Silberoxyd ein Theil des Oeles oxydirt wird, während der andere unverändert bleibt. Die Oberfläche des Glaskolbens, worin der Versuch angestellt wurde, war mit einem Silberspiegel überzogen, wahrscheinlich durch Einwirkung der gebildeten Ameisensäure.

Digitized by Google

Die weingeistige Auflösung des rohen Oeles giebt mit Platinchlorid je nach der Concentration und Temperatur der Flüssigkeiten und der Zeit der Einwirkung verschieden zusammengesetzte gelbe oder braune Niederschläge, welche, nach Hlasiwetz, Gemenge sind von Platinsulfür und Platinsulfid mit $C_{12}H_{11}S_2 . PtS_2$ und $C_{12}H_{11}Cl_2 . PtCl_2$.

Concentrirte alkoholische Lösungen von rohem Oel und Quecksilberchlorid geben einen weissen (später durch Schwefelquecksilber grau werdenden) Niederschlag. Die Flüssigkeit riecht knoblauchähnlich und reagirt sauer, zugleich bildet sich durch Einwirkung von Salzsäure auf das Oel eine etwas schmierige Masse. Kocht man den weissen Niederschlag mit starkem Weingeist aus, so scheiden sich beim Erkalten der filtrirten Lösung leichte schön weisse, seidenglänzende Krystalle aus, welche in Wasser unlöslich sind, Quecksilber und Chlor enthalten, beim Erhitzen unter Bräunung einen stechenden Knoblauchgeruch entwickeln und endlich mit blauer Schwefelflamme ohne Rückstand verbrennen. Die Analyse dieser Verbindung [1]) führte zu der Formel:

$$(C_{12}H_{11}S_2 + 5\,HgS) + (C_{12}H_{11}Cl_2 + HgCl).$$

Die Analyse des in Weingeist unlöslichen Theiles des Quecksilberniederschlages, der mit Kalilauge übergossen schwarz wird, zum Beweise, dass er Quecksilberchlorür enthält, führte zur Formel:

$$C_{12}H_{11}S_8 + 2\,HgS) + 4\,(Hg_2Cl) + 4\,(Hg_3S_2Cl).$$

Beim Behandeln einer der Quecksilberverbindungen mit Rhodankalium, und Destilliren, wird ein Oel erhalten, welches ähnlich dem Senföl riecht, und wie dieses, mit Ammoniak eine krystallinische Verbindung giebt, die aber nach den Versuchen nicht Allyl (C_6H_5), sondern wahrscheinlich das homologe Radical $C_{12}H_{11}$ enthält.

Durch wiederholte Einwirkung eines concentrirten Gemisches von Bleioxyd und Kali, welches man durch Eintragen von Bleiglätte in kochendes Kali erhält, auf das rohe *Asa foetida*-Oel und Destillation, so wie durch längeres Digeriren des rohen Oeles mit feuchtem Bleioxydhydrat, ferner durch längeres Einleiten von schwefliger Säure stellte Hlasiwetz Zersetzungsproducte des *Asa foetida*-Oeles dar, leichte aromatisch riechende schwefelhaltige Oele, von gleicher procentischer Zusammensetzung, welchen er die Formel $C_{48}H_{44}S_9$ giebt.

Lässt man rohes *Asa foetida*-Oel tropfenweise auf Natron-Kalk fallen, welcher in einer Retorte auf 200° C. erhitzt ist, so destillirt ebenfalls ein aromatisches Oel von der Formel $C_{48}H_{44}S_9$ über, es entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff und im Rückstande finden sich an Natron und Kalk gebunden Valeriansäure und Propionsäure, welche durch Destillation des wässerigen Auszuges des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure übergehen. Diese beiden Säuren finden sich auch in dem bei der Darstellung des rohen *Asa foetida*-Oeles mit überdestillirenden Wasser, so wie im Retortenrückstande. Sie müssen

---

[1]) Hlasiwetz nahm früher für das in der Quecksilberverbindung enthaltene Oel die Formel $C_{12}H_{10}S_2 = 2\,C_{12}H_5 . S$ an, also eine Allylverbindung sei entstanden aus $C_{12}H_{11}$ durch Spalten des Radicals und Austreten von Wasserstoff. Nach späteren Versuchen (nach Privatmittheilung) nimmt er wohl mit grösserem Rechte an, dass das Oel das unveränderte Radical $C_{12}H_{11}$ enthalte. D. Red.

Digitized by Google

von einer partiellen Zersetzung des Oeles herrühren, da weder Ha noch Gummi des Stinkasants bei der trockenen Destillation dieselbe lieferten, wohl aber Ameisensäure und Essigsäure.

Setzt man in einer Retorte das Oel der Einwirkung von Aetznatron bei einer Temperatur von 120° C. aus, so werden von den Säuren der Fettsäurereihe ebenfalls nur Ameisensäure und Essigsäure gebildet, es entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff, es destillirt etwa unzersetztes und ein lavendelartiges leichtes Oel, welches letzter nach Hlasiwetz, die Zusammensetzung $C_{36}H_{33}S_2$ hat.

Concentrirte Salpetersäure wirkt auf das rohe *Asa foetida*-Oel sehr heftig ein, und es findet dabei beträchtliche Erwärmung statt, die sich bis zur Entzündung steigern kann. Bei gut geleitetem Verfahren durch nur allmäliges Eintragen der Säure und nur zuletzt angewendete Siedhitze erhält man eine orangegelbe Flüssigkeit, die, mit Wasser verdünnt, ein Harz absetzt. Im Destillat findet sich Propionsäure und Essigsäure, aus dem Rückstand krystallisirt Oxalsäure. Durch Einwirkung von mit etwas Wasser angerührter Chromsäure auf das Oel werden ähnliche Zersetzungsproducte erhalten. Das Destillat enthält Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, während etwas schweflige Säure und Schwefelwasserstoff entweicht.

Es entstehen sonach durch Einwirkung von Oxydationsmitteln aus *Asa foetida*-Oel eine ganze Reihe von Säuren, nämlich Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure. Hlasiwetz macht darauf aufmerksam, dass die letztere Säure, welche sich so leicht aus dem *Asa foetida*-Oel bildet, in mehreren Species der Umbelliferen, zu welcher Familie auch Ferula gehört, vorkommt, die Wurzel der Angelica enthält neben Angelicasäure auch Valeriansäure, das in *Athamanta Oreoselinum* enthaltene Athamantin ist eine Verbindung von Oreoselon mit Valeriansäure.

Aus dem ganzen Verhalten, so wie namentlich aus dem Umstande, dass bei Zersetzung des Oels sich Valeriansäure bildet, schliesst Hlasiwetz, dass das Radical desselben kein niedrigeres als $C_{12}H_{11}$ sein kann, d. i. vielleicht Caproyl, dessen Wasserstoffverbindung $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}$ bis jetzt nur bekannt ist, und das mit Sauerstoff verbunden in der Capronsäure enthalten ist. Die Eigenschaften des Oels, sein unerträglicher Geruch, die Schwierigkeit der Darstellung grosser Mengen, machen die Arbeit damit sehr schwierig, so ist es nicht gelungen, aus diesem Gemenge die einzelnen Verbindungen rein abzuscheiden. Es fragt sich, ob es nicht gelingt, ähnlich wie beim Allyl, die Verbindungen des Radicals $C_{12}H_{11}$ mit Sauerstoff, Schwefel u. s. w. künstlich darzustellen, und auf diesem Wege die Gemengtheile des natürlichen *Asa foetida*-Oels jedes isolirt und dadurch über die Natur des Oels Aufschluss zu erhalten.

Eine Wiederaufnahme der Untersuchungen über das *Asa foetida*-Oel auch in Bezug auf künstliche Darstellung wäre höchst wünschenswerth; Anhaltspunkte für eine solche würde die verdienstliche Arbeit von Hlasiwetz genug darbieten. *G.—B.*

Asant, stinkender s. Asa foetida.

Asarin, Asaron, Asar, Asarit?, Haselwurzcamphor. Ein zu den sogenannten Pflanzencamphern gehörender flüchtiger Stoff

der in der Haselwurz (von *Asarum europaeum*) zuerst von Görz[1]) aufgefunden ward, später von Lassaigne und Feneulle[2]), danach von Gräger[3]), von Blanchet und Sell[4]) und zuletzt von Schmidt[5]) untersucht ist. Blanchet und Sell gaben dem Asarin die Formel $C_{16}H_{11}O_4$; werden ihre Resultate nach dem neueren Atomgewichte des Kohlenstoffes (= 6) umgerechnet, so ergiebt sich aus den von ihnen gefundenen Zahlen die Formel $C_{16}H_{10}O_4$, oder die damit nahe übereinstimmende $C_{20}H_{13}O_5$; letztere Formel wird von Schmidt als die richtigere angenommen, wobei er sich auf die Zersetzung des Körpers durch Chlor stützt.

Das Asarin scheint wenigstens zum Theil fertig gebildet in der Haselwurz enthalten, zum Theil bildet es sich vielleicht erst durch Oxydation eines darin enthaltenen Oeles (s. Asarumöl). Es wird erhalten, indem man die trockene Wurzel mit dem achtfachen Gewicht Wasser übergossen kocht, und etwa 3 Thle. Wasser abdestillirt. Der Campher scheidet sich zum Theil schon im Halse der Retorte krystallinisch ab, theils verwandelt sich das auf dem Destillat schwimmende Oel beim Stehen nach einigen Tagen in krystallinisches Asaron; die durch Filtration vom Wasser getrennten Krystalle werden aus Weingeist umkrystallisirt; sind die gebildeten Krystalle dann noch mit Oel gemengt, so können sie durch Abpressen zwischen Papier und nachheriges vorsichtiges Schmelzen in einer offenen Schale, oder durch Umkrystallisiren aus Weingeist davon gereinigt werden.

Nach Gräger enthält die Wurzel 1,1 Proc. Asarin. Es ist krystallinisch, weiss und durchsichtig; die Krystalle sind, nach Schmidt's Angabe, klinorhombisch; zuweilen tritt die Grundform $0P . \infty P$ auf, häufig zeigen sich verschiedenartige Combinationen; die beobachteten Winkel sind $\infty P : \infty P = 121^0\ 51'$; $\infty P \grave{\infty} : 0P = 73^0\ 47'$; $\infty P \infty : \infty P = 119^0\ 4\frac{1}{2}'$; $P : 0P = 128^0\ 5\frac{1}{2}'$; $P : \infty P = 134^0\ 5\frac{1}{2}'$. Das Verhältniss der Hauptaxe: Klinodiagonale: Orthodiagonale der Grundform = 0,53267:1:0,53391.

Das Asaron riecht und schmeckt schwach aromatisch, campherartig. Wasser nimmt den Geruch und Geschmack des Körpers an, ohne ihn in merkbarer Menge zu lösen; Alkohol löst ihn leicht; beim langsamen Verdampfen der Lösung bilden sich Krystalle, die immer abgeleitete Formen zeigen. Wird die alkoholische Lösung mit Wasser vermischt, so wird eine milchige Flüssigkeit erhalten, die, sogleich filtrirt, unverändert durch ein Filter geht; unter dem Mikroskop lassen sich darin zahlreiche, das Licht stark brechende sphärische Oeltröpfchen erkennen, die in wenigen Minuten sich aneinanderlagern und Krystalle bilden; diese zeigen im Anfang die Grundform; durch Anlagerung neuer Moleküle entstehen schnell Combinationen daraus (Schmidt). Das Asaron wird schon in der Hand weich, dass es sich wie Wachs kneten lässt, es schmilzt bei 40° C. und erstarrt erst bei 27° C.; wird es längere Zeit über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so krystallisirt es nach dem Erkalten um so langsamer, je höher oder je länger es erhitzt war; wird es 10 bis 20 Minuten auf 140° C. erhitzt, so erstarrt es erst

---

[1]) Pfaff, Syst. d. Mater. Med. Bd. III, p. 229. — [2]) N. Trommsd. Journ. Bd. V, 2. S. 72. — [3]) Dissert. inaug. de asaro europ. Gött. 1830. — [4]) Annal. d. Pharm. Bd. VI, S. 297. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 156.

Digitized by Google

nach 3 oder nach 12 Stunden; 30 Minuten auf 210° C. erhitzt, krystallisirt es erst nach 3 Tagen.

An der Luft erhitzt, verbreitet das Asarin zum Husten reizend Dämpfe; wird es zwischen zwei Uhrgläsern vorsichtig erwärmt, s sublimirt ein Theil unzersetzt; in einer Retorte erhitzt, fängt das Asaro bei 280° C. an zu sieden, wobei etwas Campher unzersetzt verdampft der Siedepunkt steigt aber schnell auf 290° und 300° C., indem es sic zersetzt, und sich dann nicht mehr verflüchtigt. Wird es dann länger Zeit bei dieser Temperatur erhalten, so verwandelt es sich in ein amorphe rothe Masse, die nach dem Erkalten dickflüssig, harzartig is in welcher Masse sich nach längerem Stehen einzelne wenige Krystall von unverändertem Asaron zeigen. Diese rothe Masse ist nun der Zusammensetzung nach nur eine isomere amorphe Modification des krystallisirte Asarins, dem höchstens eine sehr geringe Menge eines Oxydationspro ductes beigemengt ist. Derselbe amorphe Körper entsteht beim Koche der alkoholischen Lösung von Asarin; die Flüssigkeit färbt sich hiebe und ist nach viertelstündigem Kochen blutroth; beim Erkalten scheid sich etwas Asarin krystallinisch ab, während das Filtrat nach dem Ve dampfen rothes harzartiges amorphes Asarin zurücklässt; dieses ist nich flüchtig, und löst sich weniger leicht als das krystallisirte in Salpeter säure; durch längeres Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Gla röhren auf 200° C. wird es nicht verändert.

Trockenes Chlorgas wirkt auf krystallisirtes Asarin bei eine Temperatur unter + 10° C. nicht verändernd ein; über + 10° C. findet abe sogleich eine lebhafte Einwirkung statt, wobei zuerst das Asaro schmilzt, und sich dann schnell in die blutrothe amorphe Masse ver wandelt, die dann bei weiterem Behandeln mit Chlor unter Ent wickelung von Salzsäure grün wird; das so erhaltene Product enthä vielleicht verschiedene chlorhaltende Substitutionsproducte des Asarins es löst sich leicht in Alkohol, und bleibt beim Verdunsten desselbe als eine grüne amorphe harzartige, nicht flüchtige Masse zurück, welch sich bei der trockenen Destillation zersetzt, wobei neben Salzsäure un anderen gasförmigen Körpern ein durchsichtiges grünes dickflüssige Oel überdestillirt, während viel Kohle zurückbleibt. Das Oel entsprich der Formel $C_{20}H_{11}Cl_2O_5$; es ist schwerer als Wasser, es löst sich nich darin, aber leicht in Alkohol und Aether; bei 220° bis 224° C. destilli es grösstentheils unverändert über.

Salpetersäure löst das krystallisirte Asarin leicht, und ve wandelt dieses wie das amorphe in Oxalsäure.

Chromsaures Kali und Schwefelsäure mit Asarin erhitz giebt unter Reduction der Chromsäure ein rothes amorphes, leicht in A kohol lösliches, durch Wasser fällbares Harz, dessen Zusammensetzung d Formel $C_{20}H_{12}O_6$ entspricht, wonach seine Bildung aus Asarin $C_{20}H_{13}$(sich leicht erklärt.

Manganhyperoxyd und Schwefelsäure geben ein ähnlich Harz wie Chromsäure. Dagegen soll ein Gemenge von Bleihype oxyd und Schwefelsäure keine Einwirkung zeigen. Auch schweflig Säure und Salzsäuregas wirken nicht zersetzend auf Asarin ein.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Asarin in der Käl schwer und mit gelber Farbe; wird die Lösung rasch mit Wasser ve setzt, so scheidet es sich, wie es scheint, unverändert ab; beim länger Stehen oder beim Erwärmen mit der concentrirten Säure wird d

Digitized by Google

Flüssigkeit braunroth, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine braunrothe harzartige Masse aus, während aber auch die Flüssigkeit braunroth bleibt.

Werden die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure auf krystallinisches Asarin geleitet, so zeigt sich im Anfang keine Reaction, bald aber färben die Krystalle sich roth, dann braun und endlich schwarz; einige weniger angegriffene Krystalle zeigen sich auch wohl blau, gelb oder grün, und lösen sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol. Die braune Flüssigkeit lässt sich dagegen leicht mit Wasser mengen; aus der schwarzbraunen Lösung scheiden sich auf Zusatz von Kali schwarzbraune Flocken ab, während auch die Flüssigkeit dunkel gefärbt bleibt. Hiebei scheint auch eine gepaarte Schwefelsäure zu entstehen, denn beim Versetzen der sauren Flüssigkeit mit überschüssigem kohlensauren Baryt bleibt ein Barytsalz in Lösung. *Fe.*

Asarit. Gräger[1]) glaubt bei der Untersuchung der Haselwurz neben dem Asarin noch einen zweiten ihm ähnlichen camphorartigen Körper aufgefunden zu haben, den er zuerst für eigenthümlich hielt, später aber doch als wahrscheinlich mit dem Asarin identisch erklärte; die Richtigkeit der einen oder anderen Angabe erwartet jedoch noch immer ihre Bestätigung. Er erhält das Asarit, indem er die unreinen Krystalle, wie sie aus dem wässerigen Destillat der Haselwurz sich abscheiden, in Weingeist löst, und daraus durch Wasser fällt, und dann die in der Flüssigkeit herumschwimmenden Krystalle für sich sammelt; diese sind das Asarit. Sie bilden kleine seidenglänzende Krystalle, die einem mehlartigen Pulver gleichen, sie sind geruch- und geschmacklos; sie schmelzen bei 70° C.; beim stärkeren Erhitzen sublimirt das Asarit, und nur der letzte Theil zersetzt sich hiebei. In Salpetersäure, welche das Asarit auch in Oxalsäure verwandelt, und in Schwefelsäure soll es sich unter Aufbrausen lösen. Darin so wie in dem Ansehen der Krystalle, und darin, dass es sich beim Sublimiren nicht so leicht zersetzt, unterscheidet das Asarit sich vom Asarin, wesentlich aber in dem Schmelzpunkt (ersteres bei 70°, letzteres bei 40° C.), dessen grosse Differenz nicht wohl einem Beobachtungsfehler zugeschrieben werden kann. In allen übrigen Verhältnissen, so weit sie bis jetzt untersucht sind, verhält das Asarit sich wie das Asarin. Ob beide identisch oder verschieden sind, ob das Asarit, wie Blanchet und Sell vermutheten, der feste Theil des Asarumöls sei, während das Asarin ein Umwandlungsproduct dieses Oels sein soll, muss durch weitere Untersuchungen entschieden werden. *Fe.*

Asarumöl[2]), Haselwurzöl. Das flüssige ätherische Oel, welches in der Wurzel von *Asarum europaeum* in geringer Menge (etwa $^1/_{180}$) enthalten ist, und bei der Destillation mit Wasser abgeschieden wird (s. Asaron). Es lässt sich von dem Asaron durch Behandeln mit wenig Alkohol scheiden, indem sich hiebei zwei Schichten bilden, eine obere weingeistige, in der das Asaron und etwas Oel gelöst ist, während die untere Schicht eine Lösung von etwas Asaron und Weingeist in ätherischem Oel ist. Wird letzteres für sich über Kalkhydrat destillirt, so krystallisirt aus dem Destillat beim ruhigen Stehen Asarin heraus; die übrigbleibende Flüssigkeit ist dann das Oel, welches durch

[1]) Annal. d. Pharm. Bd. VI, S. 298. — [2]) Annal. d. Pharm. Bd. VI, S. 296.

Digitized by Google

Behandeln mit Chlorcalcium entwässert wird. Das Oel ist dickflüssig gelblich, hat einen scharfen brennenden Geschmack, riecht ähnlich wie Baldrianöl, es ist leichter als Wasser, löst sich nur wenig darin, aber leicht in Alkohol, Aether, in flüchtigen und fetten Oelen.

Blanchet und Sell hatten in dem Oel, nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet, 74,4 Kohlenstoff und 9,7 Wasserstoff gefunden; danach berechnen sie eine Formel $C_{16}H_9O_2$ (79,3 Kohlenstoff; 7,4 Wasserstoff), die nicht zu diesen Zahlen passt; eher könnte man die Formel $C_{20}H_{15}O_4$ (75,4 C; 9,2 H) annehmen; da aber das Oel unzweifelhaft noch Asaron enthält, so lässt sich aus der Analyse nichts weiter schliessen, als dass dieses Oel mehr Kohlenstoff und mehr Wasserstoff enthält als das Asaron; ob dieses sich einfach aus jenem durch Oxydation bilden konnte, lässt sich danach nicht beurtheilen.

Fe.

Asbest (aus dem Griechischen abgeleiteter Name, sich auf das „Unvertilgbare" im Feuer beziehend, welches diesem Minerale trotz seiner feinfaserigen Beschaffenheit eigen ist), Amianth, Byssolith, Bergholz, Bergkork, Bergleder. Alle hierher gehörigen Mineralien sind Silicate, und zwar grösstentheils wasserhaltige Silicate, welche durch eine ausgezeichnet faserige krystallinische Beschaffenheit charakterisirt sind, nicht selten verbunden mit einer gewissen Biegsamkeit und Elasticität sowohl der einzelnen, sehr dünnen faserförmigen Individuen, als auch ihrer Gesammtmasse. Indem man sich früher von einem solchen Habitus leiten oder vielmehr verleiten liess, hat man eine Menge verschiedenartig zusammengesetzter Silicate für identisch gehalten. Nunmehr wissen wir, dass die Asbestform kein bestimmtes Mineral bedingt, sondern ein eigenthümlicher Zustand ist, in welchem die verschiedensten Mineralien auftreten können. Der Name „Asbest" ist, am richtigsten, nur auf diejenigen asbestförmigen Mineralien zu beziehen, welche die chemische Zusammensetzung eines Augits oder Amphibols besitzen. Augitische Asbeste sind z. B. der gewöhnliche bekannte Asbest von verschiedenen Tyroler Fundstätten; der Bergkork vom Zillerthal; Asbest von Reichenstein (nicht zu verwechseln mit dem „schillernden" Asbest von ebendaher); asbestartiger Traversellit. Zu den amphibolitischen Asbesten gehört z. B. ein asbestartiger Talk vom St. Gotthardt; asbestartiger Krokydolith. In allen diesen Mineralien ist ein Theil der Magnesia durch basisches Wasser ersetzt, und in dem Vorhandensein eben dieses basischen Wassers scheint ein Grund zur Ausbildung der Asbestform zu liegen, sowie zum Auftreten der Asbeste und asbestartigen Mineralien in Gestalt homoaxer Paramorphosen [1]). — Als andere Mineralien, die mitunter in Asbestform vorkommen, mögen hier beispielsweise angeführt werden: Serpentin (auch das sogenannte Bergleder aus dem Zillerthal hat die chemische Zusammensetzung des Serpentins) und Turmalin. *Th. S.*

Asbolan, ein kobaltoxydhaltiger Wad (s. d.), dessen Kobaltgehalt mitunter bis zu mehr als 30 Proc. steigt. *Th. S.*

Asbolin (von ἄσβολη, Russ) nannte Braconnot eine extract-

---

[1]) Der Paramorphismus und seine Bedeutung in der Chemie, Mineralogie und Geologie, S. 34 bis 37, S. 57 bis 60. — In Betreff der Zusammensetzung der oben angeführten Asbeste s. Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 321 bis 410.

Digitized by Google

artige stickstoffhaltende Substanz, welche sich, nach ihm, im Flatterruss findet; er stellt sie so dar, dass er den Russ mit Wasser auskocht, die Lösung abdampft, den Rückstand wieder in Wasser löst, und die Flüssigkeit mit etwas Salzsäure versetzt; der hierbei entstehende pechähnliche Niederschlag wird zuerst mit kaltem Wasser abgewaschen, dann mit Wasser ausgekocht und abfiltrirt; die erkaltete Flüssigkeit wird, nachdem der dabei entstandene Niederschlag abfiltrirt ist, abgedampft, der Rückstand wieder mit Wasser ausgekocht und filtrirt, bis sich beim Erkalten nichts mehr abscheidet. Die so erhaltene Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen einen firnissartigen Rückstand, der mit Alkohol ausgezogen wird; die alkoholische Lösung wird abgedampft und mit Aether extrahirt; der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdampfen das Asbolin als ein gelbliches Oel, von scharfem und bitterem Geschmack, auf Wasser schwimmend, wenig darin sich lösend, leichter löslich in Aether und in Weingeist, aus welcher Lösung es durch Wasser nicht abgeschieden wird; es ist unlöslich in Terpentinöl und in fetten Oelen. Das Asbolin ist nicht flüchtig, und wird bei der Destillation unter Bildung ammoniakalischer Producte zersetzt. Kochende Salpetersäure löst es mit röthlichgelber Farbe; die Lösung giebt beim Erhitzen Pikrinsäure und wenig Oxalsäure. Die wässerige Auflösung von Asbolin wird durch die Alkalien dunkelroth gefärbt, essigsaures Blei fällt sie pomeranzenroth; auch Galläpfeltinctur bringt darin einen Niederschlag hervor; salpetersaures Silberoxyd wird dadurch langsam reducirt. *Fe.*

Aschblei. Durchaus veralteter Name für Wismuth.

Asche organischer Körper. — Alle organisirten Wesen, Thiere wie Pflanzen, enthalten als integrirende Bestandtheile ihrer Organe, in bestimmten Formen in denselben abgelagert oder noch in dem Blute, dem Safte in gelöstem Zustande circulirend, eine Anzahl von chemischen Verbindungen, welche, dem anorganischen Bestand der Erdoberfläche entstammend, als die anorganischen oder Mineral-Bestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers bezeichnet werden. Es sind im Wesentlichen Verbindungen der Haloïde, insbesondere des Chlors, mit den Alkalimetallen, so wie die Oxyde dieser letzteren und der Metalle der alkalischen Erden, des Eisens und Mangans, verbunden mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit organischen Verbindungen, welche — wie die Eiweisskörper — Verbindungsfähigkeit mit Basen oder auch mit Salzen zeigen. Verbrennt man thierische oder pflanzliche Materien, so entweichen die sogenannten organischen Elemente — Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel — wenigstens zum grossen Theil in der Form gas- oder dampfförmiger Verbindungen; die nicht flüchtigen, unorganischen Bestandtheile bleiben, theils in der Form, in welcher sie in dem Thier- oder Pflanzenkörper vorhanden waren, theils in neuen, durch den Verbrennungsprocess bedingten und selbst mit diesem wechselnden Verbindungsformen als „feuerbeständige“ oder „Aschenbestandtheile“ zurück. Die Asche einer organischen Substanz enthält also die Summe derjenigen Materien, welche — seien sie fertig gebildet vorhanden gewesen oder erst neu erzeugt worden — bei der Temperatur und unter den Umständen, bei welchen die Einäscherung stattfand, sich nicht verflüchtigten.

Digitized by Google

Als Bestandtheile von Aschen sind bis jetzt die nachstehenden Körper aufgefunden worden.

Basen.	Säuren oder sie vertretende Körper.
Kali	Phosphorsäure
Natron	Schwefelsäure (Schwefel)
Kalk (Baryt)	Kohlensäure
Magnesia	Kieselsäure
Eisenoxyd	Chlor (Brom, Jod)
Manganoxydoxydul	Fluor
Thonerde	Cyan und Cyansäure.
Kupferoxyd	
Zinkoxyd	
(Bleioxyd, Nickel-, Kobaltoxydul, Zinnoxyd, Titansäure?).	

Nicht alle diese Körper sind für den Organismus der Pflanze oder des Thieres von gleicher Wichtigkeit und Bedeutung; sie sind nicht in einer jeden Asche gleichzeitig alle ohne Ausnahme vorhanden. Nur die Alkalien, die alkalischen Erden, Eisenoxyd, Phosphorsäure, Kieselsäure (Schwefelsäure), Chlor (Fluor?) sind selten oder nie fehlende Bestandtheile einer Asche, sei dieselbe pflanzlichen oder thierischen Ursprungs. Sie haben in dem Organismus in den verschiedenen Verbindungsformen, welche sie unter sich wie mit organischen Verbindungen bilden können, eine bestimmte chemische oder physikalische Function auszuüben; sie sind nothwendige Bestandtheile des Thier- oder Pflanzenkörpers, jedoch sind sie in verschiedenen Theilen oder Organen desselben nicht stets in gleicher absoluter oder relativer Menge vorhanden; es ist wahrscheinlich, dass die einzelnen Alkalien und alkalischen Erden in ihrer chemischen Function einander vertreten können. Der Kohlensäuregehalt einer Asche ist in bei weitem den meisten Fällen lediglich das Resultat des Verbrennungsprocesses; ihre Menge hängt ab eben sowohl von der Quantität und Qualität der vorhandenen Basen, wie der nicht flüchtigen vorhandenen oder erst entstandenen mächtigeren Säuren. Das Knochengerüst der höheren Thierclassen enthält jedoch fertig gebildeten kohlensauren Kalk, neben viel phosphorsauren alkalischen Erden, bei niedrigeren Thierclassen ist das Verhältniss umgekehrt.

Alle stickstoffhaltigen Materien des Thier- und Pflanzenreichs enthalten eine gewisse (im Durchschnitt 1 Proc. betragende) Menge von Schwefel und zwar nicht in der Form von Schwefelsäure. Die Asche einer organischen Substanz enthält, wie W. Mayer[1]) gezeigt hat, nie die ganze diesem Schwefelgehalt entsprechende Menge von Schwefelsäure. Ist die organische Substanz reich an schmelzbaren Salzen der Alkalien, so wirkt die davon umhüllte Kohle reducirend auf die schwefelsauren Salze ein; die Asche entwickelt dann mit Säuren Schwefelwasserstoff, sie enthält ein Schwefelmetall. Aschen thierischer (stickstoffreicher) Substanzen enthalten häufig ein Cyanmetall oder auch ein cyansaures Salz, welche ebenfalls als Producte des Einäscherungsprocesses zu betrachten sind. — Ein Fluorgehalt — der bi

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 129.

Digitized by Google

jetzt in der Asche der Knochen und Zähne, der Milch, des Blutes, des Harns und mehrerer Pflanzen beobachtet wurde, ist meist nur bei Anwendung grösserer Mengen nachweisbar. Die vorsichtig bereitete Asche von Meerespflanzen enthält in der Regel Jod, seltener Brom; das in Süsswasserpflanzen enthaltene Jod ist meist nicht unmittelbar in der Asche, sondern nur in den löslichen Salzen der Pflanze aufzufinden, in welchen sich — wie bei der Potaschegewinnung aus Runkelrüben-Melasse — der Jodgehalt grösserer Massen concentrirt hat. — Was den Thonerdegehalt betrifft, so ist hervorzuheben, dass man denselben mit Bestimmtheit und in grösserer Menge in der Asche solcher Pflanzen aufgefunden hat, deren Wurzelsaft eine saure Reaction zeigt, wie z. B. in *Lycopodium chamaecyparissus*, *L.-clavatum* und *L. -denticulatum*[1]), während in den Aschen der meisten übrigen Pflanzen die Thonerde entweder ganz fehlt oder doch nur in so unbedeutender Menge zugegen ist, dass man ihre Anwesenheit als eine zufällige, von einer nicht vollkommenen Reinheit der eingeäscherten Substanz oder auch der angewendeten Reagentien (Kali- oder Natronlauge) abhängige betrachtet hat. Auch die als Aschenbestandtheile angeführten Oxyde schwerer, ähnlich dem Eisen sehr verbreiteter Metalle sind stets nur in geringer Menge vorhanden und ihre Anwesenheit in dem Organismus einer Pflanze oder eines Thieres ist wohl in den meisten Fällen einem zufälligen Gehalt des Bodens oder der Nahrung zuzuschreiben[2]). Nach A. Braun[3]) ist jedoch das Vorkommen einer gelbblühenden Veilchenart, der *Viola calaminaris* an einen (und dann wohl die Varietät bedingenden) Galmeigehalt des Bodens geknüpft, und in der Asche dieser Pflanze hat man in der That einen Zinkgehalt dargethan. In der Asche des blauen Blutes von *Limulus cyclops* fand Genth[4]) einen 0,08 bis 0,33 Proc. betragenden Kupferoxydgehalt. Eines Titansäuregehalts von Pflanzenaschen erwähnt Städeler[5]), eines Barytgehaltes ausser Scheele (1788) auch neuerdings Eckard[6]) und Forchhammer[7]).

Wie zum Theil schon aus den vorstehend mitgetheilten Thatsachen erhellt, giebt die Zusammensetzung einer, nach den bis jetzt gebräuchlichen (unten genauer besprochenen) Methoden dargestellten Asche, sowohl bezüglich des absoluten Gehalts mehrerer ihrer Bestandtheile wie auch der Gruppirung derselben zu bestimmten Verbindungsformen nur ein sehr unvollkommenes Bild über die Menge und die chemische Form der Mineralbestandtheile im Organismus selbst. Abgesehen davon, dass bei der Einäscherung mehrere der überhaupt vorhandenen unorganischen Verbindungen in der Asche nicht in der Menge oder in der Form wieder auftreten, wie sie in der unzerstörten

---

[1]) Salm-Horstmar, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XL, S. 302. — Aderholdt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 111. — Solms-Laubach, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S 297. — [2]) Pogg. Annal. Bd. CXII, S. 145. Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1854, S. 858. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 175. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 68. — [5]) Wöhler's prakt. Chem. Uebungen 1853, S. 178. — [6]) Annal. d. Chem. Pharm. Bd. C, S. 294.

[7]) Pogg. Annal. Bd. XCV, S. 60; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1855, S. 987. Der hier von Forchhammer angegebene Gehalt von Blei, Nickel und Kobalt wird von W. Knop bezweifelt (s. Pharm. Centralbl. 1855, S. 425).

Weitere Literatur über den Gehalt an Kupfer- und anderen Metalloxyden in Aschen: Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 874; 1849, S. 430; 1852, S. 702; 1858, S. 604.

Digitized by Google

Pflanzen- oder Thiersubstanz enthalten sind, addiren sich bei der Einäscherung die noch in löslicher Gestalt vorhandenen (und zum Theil als solche nicht assimilirbaren) unorganischen Stoffe zu den, schon zu einem wesentlichen Bestandtheil eines Organs oder eines bestimmten Individuums (eines Eiweisskörpers z. B.) gewordenen nicht flüchtigen Körper. Salpetersaure Salze, welche in manchen Pflanzen in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten sind, liefern, wie auch pflanzensaure Salze, beim Einäschern die Basen an Kohlensäure gebunden; ein beträchtlicher Kieselsäuregehalt bedingt sicher eine theilweise Zersetzung von vorhandenen Chlormetallen und somit eine Erhöhung der Menge der Oxyde. Ist in einer Pflanzen- oder Thiersubstanz die mehrbasische Phosphorsäure zum Theil an Ammoniak, oder andere flüchtige Basen gebunden, so ist die Form, in welcher diese Säure in der Asche gefunden wird, nicht nur abhängig von der beim Einäschern herrschenden Temperatur, sondern auch von der Menge der noch an organische Säuren, an Salpetersäure oder an Eiweisskörper gebunden gewesenen Basen. Nicht für alle Fragen, welche man bis jetzt durch die Untersuchung von Aschen zu lösen versucht hat, ist die Andeutung dieser Schwierigkeiten von gleicher Wichtigkeit; sie bietet z. B. in theoretischer Beziehung, für Thier- und Pflanzen-Physiologie ein grösseres Interesse, als in landwirthschaftlicher, obwohl auch für letztere Zwecke genauere analytische Zahlen wünschenswerth sind, sofern die in der Analyse begangenen Fehler bei Berechnungen auf grössere Mengen wesentlich von der Wahrheit abweichende Ergebnisse bedingen können.

Nach einer Angabe von Caillat[1]) lässt sich manchen Pflanzen, wie Futtergewächsen, fast die ganze Menge ihrer Aschenbestandtheile durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure entziehen; er erhielt stets eine grössere Menge von unorganischen Stoffen, namentlich von Schwefelsäure, als auf dem Wege der Einäscherung. Gleichwohl bietet dieses, keineswegs methodisch anwendbare Verfahren nicht minder grosse Schwierigkeiten als die Einäscherung. Wenn es sich darum handelt, gewisse Elemente oder deren Verbindungen in Pflanzen- oder Thiersubstanzen genauer zu bestimmen, zur Ermittelung quantitativer Beziehungen z. B. zwischen einzelnen anorganischen und organischen Verbindungen, so ist dies bis jetzt nur möglich durch Anwendung von Methoden, welche auf die Eigenschaften des zu bestimmenden Körpers vorzugsweise oder allein berechnet sind, in der Art also, dass man in der organischen Substanz die Phosphorsäure, den Schwefel, den Stickstoff u. s. w. nach Methoden bestimmt, welche die schärfsten Resultate geben. W. Mayer hat auf diesem Wege wichtige Beiträge zur Kenntniss der quantitativen Beziehungen der Phosphorsäure zum Schwefel- und Stickstoff, also zu den eiweisartigen Körpern in Getreidesamen geliefert. Die von ihm befolgte Methode ist zu Ende dieses Artikels mitgetheilt.

In dem Folgenden geben wir eine Zusammenstellung der wichtigsten von verschiedenen Chemikern angewendeten Methoden zur Einäscherung und zur Analyse von Aschen. Wenn es auch erwiesen ist, dass ein und dieselbe Pflanze z. B. je nach ihrem Standpunkt eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Asche bietet, so ist es anderseits nicht weniger gewiss, dass abweichende Resultate aus der

[1]) Compt. rend. Bd. XXIX, S. 137.

Digitized by Google

Anwendung verschiedener Methoden hervorgingen; die Kenntniss der letzteren zur Beurtheilung der ersteren ist somit ein Bedürfniss.

Methoden der Einäscherung.

Der Bereitung der Asche muss in allen solchen Fällen, wo eine Beimengung fremder, feuerbeständiger Materien möglich oder zu befürchten ist, eine sorgfältige, der Natur der einzuäschernden Substanz angemessene Reinigung vorhergehen. Krautartige Gewächse, Wurzeln und Rinden, bei welchen eine Verunreinigung der Asche durch anhängende Dammerde, Thon oder Sand am leichtesten stattfindet, müssen zuerst auf mechanischem Wege so vollständig als möglich davon befreit werden; mittelst eines schwach befeuchteten Schwammes nimmt man zuletzt den festanhängenden Staub hinweg; dies darf nicht durch Waschen mit vielem Wasser geschehen, sofern hierdurch lösliche Bestandtheile ausgezogen werden können. Das Reinigen von Samenkörnern, welchen ebenfalls stets Sand oder Thon in nicht unbeträchtlicher Menge anhängt, geschieht nach H. Rose am besten, wenn man dieselben in einem Becherglase mit etwas destillirtem Wasser übergiesst, einige Augenblicke mit einem Glasstabe umrührt und sodann auf ein etwas weitlöcheriges Sieb bringt, das den feinen Staub durchlaufen lässt, die Samenkörner aber zurückhält. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation reibt man die Samen noch zwischen einem leinenen Tuch, wodurch noch feiner an den Körnern haftender Sand weggenommen wird. Der so gereinigte Samen ist fast frei von fremden Bemengungen. Bei thierischen Substanzen (Fleisch, Blut, Gehirn, Eiern u. s. w.) ist eine solche Verunreinigung weniger zu befürchten; ihre Einäscherung gelingt in der Regel leichter, wenn sie vorher mit Wasser ausgezogen und der Rückstand, so wie der verdampfte wässerige Auszug für sich eingeäschert werden. Sehr häufig fällt diese Behandlung mit dem Zweck der Aschen-Analyse zusammen. Man nimmt von der einzuäschernden Substanz eine solche Quantität, dass das Gewicht der gewonnenen Asche wenigstens 4 bis 6 Grm. beträgt, worüber eine vorläufige Bestimmung der Aschenmenge, welche der Körper liefert, hinreichend Aufschluss giebt. Von aschereichen vegetabilischen Substanzen, wie Samen, Rinden, Wurzeln und Kräutern reichen hierzu in der Regel 100 bis 200 Grm. der trockenen Substanz aus; von Hölzern, welche arm an unorganischen Bestandtheilen sind, bedarf man das Doppelte oder Dreifache; von wasserreichen animalischen Substanzen hat man oft eine weit grössere Menge nöthig. Die organische Substanz wird vor der Einäscherung sorgfältig getrocknet und, je nach ihrer Beschaffenheit, auch etwas zerkleinert; die gereinigten Samen werden am besten geradezu, ohne weitere Zerkleinerung angewendet.

Die Einäscherung selbst ist in vielen Fällen der schwierigste Theil der Untersuchung einer organischen Substanz auf ihre Aschenbestandtheile. Die Art und Weise der Einäscherung und die dabei herrschenden Bedingungen sind von so bedeutendem Einfluss auf die Zusammensetzung einer Asche, dass die letztere, aus einer und derselben Substanz, aber auf verschiedenem Wege dargestellt, in ihrer Zusammensetzung so grosse Verschiedenheiten zeigen kann, wie die Asche verschiedener Substanzen. Verkohlt man z. B. ein Gemenge von basisch-$_c$phosphorsaurem Natron ($3NaO.{}_cPO_5$) mit viel Zucker und laugt

Digitized by Google

die Kohle mit Wasser aus, so enthält der wässerige Auszug kohlensaures Natron; die ausgelaugte Kohle liefert nach dem völligen Einäschern einen leicht schmelzbaren Rückstand von pyrophosphorsaurem Natron. In diesem Falle hat also die aus dem Zucker gebildete Kohlensäure dem basisch-$_c$phosphorsauren Natron 1 Aeq. Base unter Bildung von kohlensaurem Salz entzogen. Aeschert man die ganze Masse ein, ohne die Kohle mit Wasser auszulaugen, so erhält man als Aschenrückstand nur basisch-$_c$phosphorsaures Natron. Hieraus geht hervor, dass die Qualität der Aschenbestandtheile mit der Behandlungsweise wechselt, dass insbesondere die Gegenwart kohlensaurer Salze in dem wässerigen Auszug verkohlter Substanzen für Anwesenheit kohlensaurer oder organischsaurer Salze in einem Thier- oder Pflanzenstoff nicht beweisend ist. Bei in so hoher Temperatur vorgenommener Einäscherung werden leicht Körper — wie Chlornatrium, Chlorkalium oder entsprechende Jodverbindungen — verflüchtigt, welche in niedrigerer Temperatur noch als feuerbeständige gelten, oder es können, unter Mitwirkung von Kieselsäure und Kohle, durch Reduction von Phosphorsäure und Verflüchtigen von Phosphor, oder durch Reduction von schwefelsauren Salzen zu Schwefelmetallen oder durch Bildung von Cyanmetallen, tief greifende Veränderungen in der Zusammensetzung der Asche, und folglich unrichtige Schlüsse über Quantität und Qualität der ursprünglich vorhandenen unorganischen Stoffe hervorgerufen werden. Organische Substanzen, welche verhältnissmässig reicher an unschmelzbaren Salzen der alkalischen Erden sind und deren Structur — wie die der krautartigen Gewächse, Hölzer, Rinden u. s. w. — eine leichtere Verbrennung gestatten, sind in der Regel leichter einzuäschern. Die Schwierigkeiten der Gewinnung einer reinen und die ursprünglich vorhandenen feuerbeständigen Materien in möglichst unveränderter Form enthaltenden Asche wachsen aber, oder sind fast unüberwindlich bei solchen organischen Körpern, welche (wie Samen von Pflanzen, getrocknetes Blut und andere ähnliche Stoffe thierischen Ursprungs) beim Erhitzen schmelzen und eine in Folge ihres Reichthums an alkalischen Salzen schmelzbare Asche hinterlassen. Aus den Bemühungen, die hieraus für die constante Zusammensetzung der Asche erwachsenden Nachtheile zu heben oder zu umgehen, ist eine Reihe von Vorschlägen zur Gewinnung der Aschen hervorgegangen, von welchen die wichtigsten hier hervorgehoben werden sollen.

Die zuerst und besonders bei vegetabilischen Substanzen angewendete Methode war die der Einäscherung in hessischen Tiegeln, welche schief zwischen glühenden Kohlen stehen. In mässiger, oft längere Zeit zu unterhaltender Glühhitze verbrennt hierbei die Kohle um so vollständiger, je weniger die Lage und Form der verkohlten Substanz durch Bewegen und Umrühren verändert wird, je leichter also der Sauerstoff in die lockere Masse Zutritt hat. Gegen dieses Verfahren ist, namentlich von Erdmann und H. Rose, der gegründete Einwurf gemacht worden, dass man durch dasselbe bei den meisten Substanzen in Betreff des Phosphorsäure-, Kohlensäure- und Chlorgehalts unrichtige Resultate erhalten kann, sofern durch Einwirkung saurer phosphorsaurer Salze auf alkalische Chlormetalle bei Gegenwart von Wasser Salzsäure, und durch Einwirkung von Kohle auf saure phosphorsaure Salze in sehr hoher Temperatur Phosphor

Digitized by Google

verflüchtigt werden könne. Porcellantiegel werden von schmelzenden phosphorsauren Salzen stark angegriffen, weniger Tiegel von Steingut, obwohl auch bei der von H. Rose[1]) empfohlenen gleichzeitigen Anwendung von Sauerstoffgas die oben berührten Nachtheile nicht umgangen sind.

Erdmann empfiehlt die Bereitung der Asche in einer in einem Ofen eingemauerten Muffel; eine Einäscherungsmethode, welche vor allen den Vorzug verdient. Die Einäscherung geht am besten 3 bis 4 Zoll von der vorderen Oeffnung entfernt vor sich und zwar bei einer bei Tage nicht sichtbaren Rothgluth, einer Temperatur, bei welcher weder Kochsalz noch pyrophosphorsaures Natron schmilzt. Hält man die Muffel (ohne dass durch eine aufgesetzte Röhre ein Luftstrom veranlasst wird) vorn durch einen thönernen Deckel lose verschlossen, so genügt die Luftcirculation zu dem Verbrennen der Kohle vollständig, in der Art, dass man in 12 Stunden eine zur Analyse genügende Menge von kohlenfreier Asche erhalten kann. Man sieht hierbei die in einer Platin- oder Porcellanschale verkohlte organische Substanz unter schwacher Glüherscheinung verbrennen.

Strecker[2]) hat nachgewiesen, dass bei dieser Methode der Einäscherung kein Kochsalz verflüchtigt wird, sofern Kohle von Ochsenblut nahezu dieselbe Menge von Chlor lieferte, mochte sie unmittelbar eingeäschert oder erst durch Wasser von einem Theile ihres Kochsalzgehaltes befreit sein; auch erlitt Kochsalz beim Einäschern mit Zucker keinen Gewichtsverlust.

Da gleichwohl auch bei diesem Verfahren ein Verlust an Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Jod u. s. w. in manchen Fällen möglich ist, so hat man gesucht, durch Zusatz einer stärkeren Base zu der verkohlten und einzuäschernden Substanz diesem Uebelstande zu begegnen. Wackenroder empfiehlt hierzu essigsauren, kohlensauren oder ätzenden Kalk; Strecker schlägt vor, die getrocknete und in einer Porcellan- oder Platin-Schale verkohlte Substanz mit so viel concentrirtem Barytwasser zu befeuchten, dass die nach dem Verbrennen bleibende Asche etwa die Hälfte ihres Gewichts an Baryt enthält. Die angefeuchtete Kohle wird wieder getrocknet und bei möglichst niederer Temperatur in der Muffel verbrannt. Way und Ogstone haben zu demselben Zweck bei kohle- und kieselsäurereichen Aschen salpetersauren Baryt, Slater Bariumsuperoxyd, Verdeil salpetersaures Ammoniak und Will Quecksilberoxyd in Anwendung gebracht, aber alle diese Mittel führen wieder Nachtheile anderer Art mit sich, welche ihrer allgemeinen methodischen Einführung einen Damm entgegensetzen.

Nach Versuchen von W. Mayer findet sich — sofern die eiweissartigen Körper bei der trockenen Destillation schwefelhaltige Producte liefern — in der Asche eine grössere Menge von Schwefelsäure, wenn die Substanz, bevor man sie mit Barytwasser befeuchtet, nicht vollkommen verkohlt war, als im entgegengesetzten Falle. Die gefundene Schwefelsäure giebt — und dies gilt in noch höherem Grade für die gewöhnlichen Einäscherungsmethoden — weder eine richtige Vorstellung von der Menge von Schwefel, welche als Schwefelsäure in der Substanz enthalten war, noch von ihrem Gesammtgehalt an diesem

---

[1]) Ausführl. Handbuch d. analyt. Chem. Bd. II, S. 769. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 359.

Digitized by Google

Element. Die Schwefelsäure-Menge, welche in der mit Aetzbaryt bereiteten Asche von Getreidesamen enthalten ist, entspricht kaum dem fünften Theil der durch directe Bestimmung aus den Samen erhaltenen oder aus den Eiweisskörpern (mit 1 Proc. Schwefel) berechneten, wie sich aus nachstehenden Zahlen ergiebt:

Schwefelsäure, in 100 Thln. getrockneter Samen.

	In der mit Baryt erhaltenen Asche.	Durch Schmelzen mit Kali und Salpeter.	Aus den Albuminaten berechnet
Winter-Weizen .	0,042 bis 0,058	0,464 bis 0,472	0,353 bis 361
Winter-Roggen .	0,088	0,517	0,378
Gerste	0,060	0,345	0,3105
Hafer	0,105	0,479	0,2465

H. Rose hält selbst den Zusatz einer gewogenen Menge von kohlensaurem Natron für geeigneter und mit weniger Unannehmlichkeiten verknüpft, als die Einäscherung mit Baryt oder Kalk. Er verkohlt die organische Substanz zuerst in einem Thontiegel oder (wenn es auf eine genaue Ermittelung eines Gehalts an Kieselsäure ankommt) in einem Platintiegel bei gelinder Hitze. Flüssige animalische Substanzen (Milch, Galle, Blut, Harn u. s. w.) werden zuerst in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft und dabei ihr Wassergehalt bestimmt. Die verkohlte organische Substanz wird sodann, wie unten angegeben, unter Zusatz von Platinschwamm vollkommen eingeäschert.

Mitscherlich erhitzt die auf einem Silberblech (das von einem Platinblech umgeben ist) liegende organische Substanz in einem Glasrohr zuerst in einem Strom von Kohlensäure zum schwachen Rothglühen und dann, nach vollendeter Destillation, in einem möglichst langsamen Strom von Sauerstoff, bis zur vollständigen Veraschung. Das Silberblech wird mit dem Rückstande gewogen und sammt diesem in verdünnter Salpetersäure gelöst; das Silber wird aus der Auflösung durch Salzsäure entfernt und mit der sauren Flüssigkeit, wie unten angegeben, verfahren. Platinblech allein wird hierbei von den phosphorsauren Salzen stark angegriffen und das Silberblech schmilzt, nach Rose's Beobachtung, in der hohen Temperatur und verbindet sich mit dem Platin. Auch ist zur Gewinnung grösserer Mengen von Aschen ein öfteres Füllen der Röhre erforderlich.

Hlasiwetz[1]) wendet zur Darstellung von Pflanzenaschen einen Apparat an, der die Einäscherung der verkohlten Pflanzensubstanz in derselben Weise verrichtet, wie der Taback beim Rauchen aus Pfeifen im Pfeifenkopfe verascht wird. Ein mit Wasser gefülltes und als Sauggefäss dienendes Fass steht oben mittelst Kautschukschläuchen zuerst mit zwei halb mit Wasser gefüllten und dann mit einer dritten leeren Woulff'schen Flasche in Verbindung, welche letztere in ihrer zweiten Tubulatur das Verbrennungsgefäss trägt. Dasselbe ist von Eisenblech oder besser von Porcellan, bei schwer verbrennlicher Kohle cylindrisch, bei Blättern, Wurzeln u. s. w. konisch (1 Zoll lang, 1½ Zoll weit), trichter- oder kugelförmig und verengt sich nach unten in eine Spitze vom Durchmesser der (4 Linien weiten) Verbindungsröhren; es wird, ohne Kork, in den Hals der Flasche eingeschliffen oder verkittet. Ein Siebboden von Platin mit 6 bis 8 Löchern, verhindert, dass Kohle

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 244.

oder Asche in die Flasche fällt. Die einzuäschernde Substanz wird passend zerkleinert, das Pulver abgesiebt und dann in einem Porcellantiegel mit aufgesetztem Deckel verkohlt. Wenn keine brennbaren Gase mehr entweichen, wirft man die schwach glühende Kohle durch einen Trichteraufsatz in das Verbrennungsgefäss und lässt sofort das Wasser anfangs in schwachem Strahl auslaufen. Das Verglühen erfolgt bei je nach der Natur der Substanz geregeltem Wasserabfluss, etwa in $^1/_{12}$ der Zeit, die man zum Einäschern in der Muffel braucht. Für leicht verbrennliche Substanzen genügt bei einem Durchmesser des Hahns von $^1/_2$ Zoll meistens nur Viertelstellung desselben, für Samen und ähnliche dichte Kohlen ist etwa Dreiviertelstellung desselben anzuwenden, die noch bleibenden Reste von Kohle werden in der Platinschale verbrannt.

Methoden der Analyse.

Die Methoden zur Analyse von Aschen, welche bis jetzt am häufigsten zur Anwendung gekommen sind, wurden von Fresenius und Will[1]), von O. L. Erdmann[2]), von H. Rose[3]), von Mitscherlich[4]) und Wackenroder[5]) angegeben. Auch Städeler[6]), Wittstein[7]) sowie W. Knop und Arendt[8]) haben besondere Vorschriften zur Aschen-Analyse gegeben, welche in einigen Punkten von denen der oben genannten Chemiker abweichen.

Der eigentlichen Analyse der Asche geht stets die quantitative Bestimmung der letzteren in der sorgfältig getrockneten und somit auf ein bestimmtes Gewicht gebrachten organischen Substanz voraus; in einigen Fällen, wie bei dem oben erwähnten Einäscherungsverfahren von Mitscherlich oder von Hlasiwetz kann diese Bestimmung des Aschengehaltes mit der Einäscherung selbst zusammenfallen.

Methode von Will und Fresenius. — Durch einen qualitativen Versuch ermittelt man vorerst, ob die Asche durch concentrirte Salzsäure vollkommen zersetzbar ist und ob sie, ausser phosphorsaurem Eisenoxyd, noch andere phosphorsaure Salze enthält. Die Aschen von Hölzern und krautartigen Gewächsen enthalten vorwaltend kohlensaure Alkalien und kohlensaure alkalische Erden, die von Samen enthalten in der Regel nur phosphorsaure Salze, die Aschen von Gräsern sind reich an Kieselsäure. Vermischt man die salzsaure Lösung irgend einer Asche, nach Abscheidung der Kieselsäure, mit essigsaurem Alkali oder übersättigt man sie mit Ammoniak und dann mit Essigsäure, so scheidet sich ein gelblichweisser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd ab; giebt die davon abfiltrirte Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak einen neuen Niederschlag, der nicht Eisenoxyd ist, so enthält die Asche, ausser phosphorsaurem Eisenoxyd noch andere phosphorsaure Salze, namentlich phosphorsauren Kalk und Magnesia. Durch weitere Versuche wird die Gegenwart von Mangan, Brom, Jod, Fluor u. s. w. festgestellt.

Man erwärmt nun, zur quantitativen Analyse, 4 bis 5 Grm. der

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 363. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 20. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXX, S. 94 u. H. Rose's Ausf. Handb. d. anal. Chem. Bd. II, S. 766. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 231. — [5]) Archiv. d. Pharm. [2.] Bd. LIII, S. 1. — [6]) Prakt. Uebungen in der chem. Anal. von Wöhler 1858, S. 172. — [7]) Vierteljahrsschr. f. Pharm. Bd. II, S. 344; Pharm. Centralbl. 1853, S. 761. — [8]) Chem. Centralbl. 1857, S. 199.

Digitized by Google

Asche mit concentrirter Salzsäure bis zur völligen Zersetzung, ve dampft zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure und f trirt nach gehörigem Verdünnen die erwärmte Flüssigkeit auf eine bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter ab. Der Rücksta ist Kieselsäure (nebst Sand und Kohle); er wird ausgewaschen, vollkor men getrocknet, vom Filter abgelöst und in einer Platinschale mit ve dünnter Kalilauge ausgekocht, wobei sich alle abgeschiedene Kieselsäu auflöst, während etwa vorhandener Sand und Kohle zurückbleiben. D kalische Auflösung wird nun durch dasselbe Filter abfiltrirt, das U gelöste gut ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet, gewogen und na Abzug der Kohle und des Sandes in Rechnung gebracht. Aus de mit Salzsäure übersättigten Filtrat wird die Kieselsäure wie gewöhnli abgeschieden. — Die von der Kieselsäure (Kohle und Sand) abfiltrir salzsaure Lösung der Asche wird mit dem Waschwasser gemischt ur das Gemisch dem Volumen nach in 3 bis 4 Theile getheilt. In de einen Theil bestimmt man das Eisenoxyd und die alkalische Erden, indem man die Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt, bis de Niederschlag nicht mehr vollständig verschwindet, alsdann fügt ma essigsaures Ammoniak und hinreichend freie Essigsäure zu, in der Ar dass nur phosphorsaures Eisenoxyd ($2 Fe_2O_3 . 3_c PO_5$) ungelöst bleib welches abfiltrirt, geglüht und gewogen wird. Aus dem Filtrat fäl man durch oxalsaures Ammoniak den Kalk und dann durch Uebersä tigen mit Ammoniak (wenn nöthig unter Zusatz von phosphorsaure Natron) die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. I Eisen oder Mangan in grösserer Menge zugegen (und nicht an Phos phorsäure gebunden), so fällt man sie vor der Abscheidung des Kalkes nach Uebersättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak, durch Schwefel ammonium. — In dem zweiten Theil bestimmt man die Alkalien, in dem man die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Barytwasser er wärmt. Aus dem Filtrat entfernt man den Barytüberschuss durch koh lensaures Ammoniak unter Zusatz von freiem Ammoniak, verdampf die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne, glüht und wägt die als Chlormetalle zurückbleibenden Alkalien. Sie werden mit telst Platinchlorid getrennt. Bei diesem Verfahren zur Bestimmung der Alkalien kann die Löslichkeit des kohlensauren Baryts bei Gegenwart von viel Ammoniaksalz einen von Erdmann[1]) und von G. Bischof[2]) hervorgehobenen Fehler veranlassen, wodurch leicht die Menge des Natrons grösser gefunden wird als sie wirklich ist. Die alkalischen Chlorüre sind deshalb stets auf einen Barytgehalt zu prüfen, eben so die vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirte Lösung auf einen wirklichen Natrongehalt. — Im dritten Theil der salzsauren Lösung der Asche bestimmt man die Schwefelsäure und Phosphorsäure. Man fällt erstere durch Chlorbarium aus, neutralisirt sodann die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit nahezu mit Ammoniak, versetzt sie mit essigsaurem Ammoniak und dann mit (schwefelsäurefreiem) Eisenchlorid. Durch Erhitzen zum Sieden wird alles Eisenoxyd nebst aller Phosphorsäure niedergeschlagen. Der ausgewaschene und geglühte Niederschlag wird gewogen, wieder in Salzsäure gelöst, das Eisen aus der mit Weinsäure und Ammoniak vermischten Lösung als Schwefel-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 353. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 193.

Digitized by Google

eisen abgeschieden und das Gewicht des daraus erhaltenen Eisenoxyds von dem zuerst gewogenen abgezogen, wodurch man das der Phosphorsäure erfährt. Oder man löst den noch feuchten Niederschlag des basisch phosphorsauren Eisenoxyds in Salzsäure und fällt die Phosphorsäure aus der mit Weinsäure und Ammoniak vermischten Lösung durch ein Magnesiasalz. — Den Chlor- und Kohlensäure-Gehalt bestimmt man in besonderen Portionen der Asche. — Aschen, welche in Folge eines bedeutenden Gehaltes an Kieselsäure durch Salzsäure nicht vollständig zersetzbar sind, werden durch Eindampfen mit Kalilauge oder Erhitzen mit Barythydrat aufgeschlossen.

Methode von Erdmann. — Die Asche wird in Salzsäure aufgelöst, die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden, aus der von der Kieselsäure (und Sand) abfiltrirten Flüssigkeit die phosphorsauren Salze der alkalischen Erden und des Eisenoxyds durch Ammoniak gefällt und das Filtrat, welches die Alkalien als phosphorsaure Salze oder Chlormetalle enthält, zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Nach seiner Wiederauflösung in Wasser fällt man die Phosphorsäure mit essigsaurem Bleioxyd aus, entfernt das überschüssige Bleisalz mit kohlensaurem Ammoniak, verdampft das Filtrat, unter Zusatz von Salzsäure, und wägt den geglühten Rückstand, in welchem man das Chlorkalium mittelst Platinchlorid bestimmt. Das phosphorsaure Bleioxyd wird mit Schwefelsäure zerlegt und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Phosphorsäure bestimmt. — Die phosphorsauren alkalischen Erden, welche nach dem Auswaschen geglüht und gewogen sind, werden mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure zusammengeschmolzen, mit Wasser aufgeweicht, die zurückbleibenden kieselsauren alkalischen Erden mit Salzsäure zersetzt und nach bekannten Methoden getrennt. Die an das Natron gebundene Phosphorsäure wird, nach der Entfernung der Kieselsäure, ebenfalls bestimmt. — Dieses Verfahren ist hauptsächlich auf solche Aschen berechnet, welche so reich an Phosphorsäure sind, dass alle Basen, insbesondere die alkalischen Erden, an diese Säure gebunden sind.

Methode von H. Rose. — Die, wie oben angegeben, verkohlte und fein zerriebene organische Substanz wird mit 20 bis 30 Grm. (oder noch weniger) Platinschwamm innig gemengt und portionenweise in einer dünnen Platinschale über der Spirituslampe unter Umrühren erhitzt, bis in der Masse kein Verglimmen mehr bemerkbar ist. Die erhaltene graue platinhaltige Masse wird im Luftbade so lange bei 120° C. getrocknet, bis sich ihr Gewicht nicht mehr ändert. Man zieht sie sodann vollständig mit heissem Wasser aus, welches, neben geringen Mengen von phosphorsauren Erden, die in Wasser löslichen Bestandtheile der Asche aufnimmt; der Rückstand kann, neben phosphorsauren Erden, auch noch Alkalien enthalten, welche als unlösliche phosphorsaure Doppelsalze zugegen sind. In manchen Fällen, wie bei der Asche der Halme von Gramineen, kann der wässerige Auszug ausser Kalk und Magnesia auch Kieselsäure enthalten.

Der wässerige Auszug wird zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach geglüht und sein Gewicht bestimmt. Soll der Kohlensäuregehalt desselben ermittelt werden, so sättigt man die Flüssigkeit vor dem Abdampfen mit Kohlensäure, um die beim Glühen der kohlensauren Alkalien (mit Kohle) als Kohlenoxyd etwa entwichene Kohlensäure zu ersetzen. Beträgt das Gewicht des Rückstandes mehrere Gramm, so

kann man zur Bestimmung einzelner Bestandtheile verschiedene Mengen desselben benutzen; bei geringerem Gewicht bestimmt Rose alle Bestandtheile in einer und derselben Quantität auf folgendem Wege:

Die in Wasser gelöste Masse wird mit verdünnter Salpetersäure übersättigt (was, wenn die Kohlensäure bestimmt werden soll, in einem dazu geeigneten Apparate geschehen kann). Scheidet sich hierbei Kieselsäure aus, so wird diese abfiltrirt. In der Lösung bestimmt man zuerst das Chlor, entfernt durch Salzsäure das überschüssige Silber und verdampft sodann die Flüssigkeit in einer Porcellanschale im Wasserbade zur Trockne. Der mit Salzsäure befeuchtete Rückstand hinterlässt, beim Behandeln mit Wasser, die Kieselsäure, welche abfiltrirt und gemeinschaftlich mit derjenigen bestimmt wird, welche durch Salpetersäure etwa ausgeschieden wurde. Man übersättigt nun das Filtrat mit Ammoniak und filtrirt den nicht unbedeutenden Niederschlag ab; er wird kurze Zeit gewaschen, geglüht und sein Gewicht von dem Glührückstand des wässerigen Auszugs abgezogen. Seine weitere Untersuchung geschieht gemeinschaftlich mit dem in Salpetersäure löslichen Antheil der Asche. — Die Flüssigkeit, welche von dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlag abfiltrirt wurde, wird mit etwas Oxalsäure versetzt und der etwa niederfallende oxalsaure Kalk bestimmt (der wässerige Auszug der Asche von Samen oder von thierischen Substanzen ist frei von Kalk). Die Flüssigkeit wird jetzt mit Chlorbarium versetzt, der aus schwefelsaurem und phosphorsaurem (oder auch oxalsaurem) Baryt bestehende Niederschlag, nach dem Auswaschen, mit verdünnter Salzsäure behandelt und der zurückbleibende schwefelsaure Baryt bestimmt. Aus der salzsauren Lösung entfernt man den Baryt durch verdünnte Schwefelsäure, übersättigt dann mit Ammoniak und fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. — Die Flüssigkeit, aus der die Schwefelsäure und die Phosphorsäure durch Chlorbarium entfernt wurden, wird mittelst kohlensaurem und etwas freiem Ammoniak vom Barytüberschuss befreit, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Er enthält die Alkalien als Chlormetalle, welche mittelst Platinchlorid getrennt werden.

Der in Wasser unlösliche (platinhaltige) Theil der Asche wird nun mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, abfiltrirt und mit heissem mit etwas Salpetersäure angesäuertem Wasser gewaschen. Die Lösung enthält phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Magnesia und phosphorsaures Eisenoxyd (häufig auch Mangan) sowie die salpetersauren Salze von Kali, Natron, Kalk und Magnesia; sie ist frei von Schwefelsäure und Chlor. Sie wird durch Verdampfen concentrirt, jedoch so, dass noch ein Ueberschuss von Salpetersäure zugegen ist und dann mit einem Ueberschuss von metallischem Quecksilber auf dem Wasserbade zur völligen Trockne gebracht, in der Art, dass keine freie Salpetersäure mehr zugegen ist; die eingetrocknete Salzmasse darf in der Wärme nicht mehr darnach riechen. Man behandelt die trockene Masse nun mit Wasser, filtrirt das Ungelöste auf einem möglichst kleinen Filter ab und wäscht den Rückstand so lange mit Wasser, bis das Filtrat auf Platinblech, nach dem Glühen, keinen Rückstand hinterlässt. Die Flüssigkeit enthält jetzt alle Basen (das Eisenoxyd theilweise) als salpetersaure Salze nebst viel salpetersaurem Quecksilberoxydul. Man entfernt letzteres entweder durch Zusatz von Salzsäure und zuletzt, ohne das Quecksilberchlorür abzufiltriren, von Ammoniak; oder man verdampft die Lösung in einer

Digitized by Google

Platinschale zur Trockne, verjagt das Quecksilbersalz durch Glühen, löst den Rückstand in Salzsäure und trennt dann Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali und Natron nach bekannten Methoden. — Der in Wasser unlösliche Antheil der eingetrockneten Salzmasse enthält alle Phosphorsäure an Quecksilberoxydul gebunden, nebst salpetersaurem Quecksilberoxydul und metallischem Quecksilber. Er wird zur Bestimmung der Phosphorsäure gut getrocknet und im Platintiegel mit überschüssigem kohlensauren Natron-Kali gemengt. Das Filter bringt man, zu einer Kugel zusammengerollt, in eine Vertiefung des Gemenges und überdeckt es noch mit letzterem. Der Tiegel wird nun, etwa eine halbe Stunde lang, unter einem Rauchfange mässig erhitzt, so dass er nicht zum Glühen kommt und der Inhalt nicht schmilzt. Es verflüchtigen sich hierbei das metallische Quecksilber und die Quecksilbersalze, mit Ausnahme des phosphorsauren Quecksilberoxyduls. Dann giebt man eine starke Hitze und bringt den Inhalt des Tiegels zum Schmelzen, die geschmolzene Masse wird mit heissem Wasser behandelt, worin sie bis auf den Gehalt an Eisenoxyd völlig auflöslich ist; in der mit Salzsäure und dann mit Ammoniak übersättigten Auflösung fällt man die Phosphorsäure durch ein Magnesiasalz. Das (phosphorsäurefreie) Eisenoxyd wird in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. — Bei solchen Aschen, welche, wie die von Stroh, nur geringe Mengen von phosphorsauren Salzen enthalten, ist es nach H. Rose bequemer, die salpetersaure Lösung der Asche zuerst mit Ammoniak zu fällen und erst den in Salpetersäure wieder aufgelösten Niederschlag in obiger Weise mit metallischem Quecksilber zu behandeln.

Das mit Wasser und Salpetersäure erschöpfte Platin enthält nur noch Kieselsäure; es wird in einer Platinschale mit Kalilauge erhitzt, filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und die Kieselerde aus der alkalischen Auflösung wie gewöhnlich abgeschieden. Das rückständige Platin wird bei 120° C. getrocknet; was es jetzt weniger wiegt, als nach der Verbrennung der Kohle, ist das Gewicht der Asche, weniger ihres Gehalts an Kohlensäure. Das Platin ist rein, wenn die eingeäscherte organische Substanz zuvor sorgfältig gereinigt war, andernfalls enthält es Thon und Sand und muss dann — wenn es von Neuem dienen soll — aufgelöst werden.

Nach einer früheren, von H. Rose angegebenen Methode[1]), wurde die verkohlte Masse zuerst fein gepulvert, darauf mit Wasser, dann mit Salzsäure ausgezogen und endlich die durch Auflösungsmittel erschöpfte Kohle unter Zusatz von Platinchlorid verbrannt. Die bei diesen drei Operationen erhaltenen Aschenantheile wurden jeder für sich untersucht und endlich die erhaltenen Bestandtheile zusammengerechnet. Dieses langwierige und umständliche Verfahren — welches aus eigenthümlichen Ansichten hervorging, welche sich H. Rose über die Form gebildet hatte, in welchen die unorganischen Elemente in den verschiedenen Theilen eines Thieres oder einer Pflanze enthalten seien und nach der Verkohlung zurückgehalten würden — wurde verlassen, als sich aus Versuchen von Strecker[2]) und von H. Rose[3]) selbst ergab, dass bei einem gewissen Verhältniss der Menge der Kohle zu der Menge der Asche ein Theil der Aschenbestandtheile und zwar ein um so

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXX, S. 449 u. Bd. LXXVI, S. 324. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 339. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXIX, S. 398.

Digitized by Google

grösserer, je beträchtlicher das Verhältniss der Kohle zur Menge der unverbrennlichen Körper ist, vor der Berührung mit dem Lösungsmittel und somit vor der Auflösung geschützt wird, in ähnlicher Weise, wie aus einer Legirung von Gold und Silber das letztere Metall je nach der relativen Menge beider bald durch Salpetersäure gelöst wird, bald darin unlöslich ist. Aus der 12 bis 15 Proc. Asche enthaltenden Kohle des ganzen Blutes lässt sich nur $^1/_3$ der ersteren mit Wasser und Salzsäure ausziehen, während nach der Abscheidung des Albumins durch Coagulation bei 100° C. durch Verdampfen der Lösung eine über 80 Proc. Asche enthaltende Kohle gewonnen wird, welche durch Wasser und Salzsäure vollkommen erschöpfbar ist. Aus directen Versuchen mit Zucker und Caseïn, welche mit Salzen — essigsaurem Kali, phosphorsaurem Natron, schwefelsaurer Magnesia, Chlorkalium oder Chlornatrium — verkohlt wurden, ergab sich, dass diese Salze oder ihre Basen um so vollständiger und hartnäckiger zurückgehalten werden, je weniger die Kohle von denselben enthält. Dieses Verhalten zieht eine Unrichtigkeit in der nach diesem Verfahren von Rose ermittelten Zusammensetzung einer Asche, namentlich in Beziehung auf den Chlorgehalt, in allen den Fällen nach sich, in welchen die Kohle mit Wasser und mit Salzsäure sich nur unvollständig auslaugen liess; sofern das übersehene Chlor bei der Berechnung durch Sauerstoff ersetzt wurde, musste die Menge der Oxyde zu hoch und die der Chlormetalle zu niedrig ausfallen. Bei einer grösseren Aschenmenge lässt sich die Kohle vollständig oder bis auf eine verschwindend kleine Menge von Aschenbestandtheilen befreien.

Methode von Mitscherlich. — Die in einem Sauerstoffstrome, wie oben angegeben, dargestellte Asche wird in Salpetersäure gelöst und durch Eindampfen und Wiederauflösen in schwach angesäuertem Wasser ein Kieselerdegehalt abgeschieden. Aus der Lösung fällt man durch Ammoniak die phosphorsauren Salze von Kalk, Magnesia, Eisenoxyd (und Thonerde), durch Behandlung mit Essigsäure entzieht man dem Niederschlage phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia; den Kalk fällt man aus der essigsauren Lösung mit Oxalsäure, die Magnesia als phosphorsaures Salz durch Ammoniak. — Die mit Ammoniak übersättigte salpetersaure Auflösung der Asche wird sodann wieder mit etwas Salzsäure angesäuert, mit einer Auflösung von Eisenoxyd von bekanntem Oxydgehalt und dann mit Ammoniak versetzt und aus dem Gewichtsüberschuss des Eisenoxyds die Phosphorsäure berechnet. Das Filtrat wird in einer Porcellanschale verdampft, nach dem Verjagen der Ammoniaksalze geglüht und die zurückbleibenden Chloralkalimetalle mittelst Platinchlorid getrennt. — Mitscherlich untersuchte in dieser Weise die Asche der Hefe; er machte dabei die Beobachtung, dass der phosphorsaure Kalk durch Ammoniak um so unvollständiger ausgefällt wird, je mehr Ammoniaksalz zugegegen ist, und dass phosphorsaures Eisenoxyd zwar in Essigsäure unauflöslich, aber auflöslich in einer Flüssigkeit ist, welche essigsaures Eisenoxyd enthält; durch Schwefelsäure oder eine andere Säure, welche die essigsaure Verbindung aufhebt, lässt sich das phosphorsaure Eisenoxyd ausfällen.

Methode von Wackenroder. — Dies Verfahren ist nur bei solchen Aschen anwendbar, welche an und für sich reich sind an Kalk, kohlensaurem Kali und Chlorkalium oder durch den von Wackenroder empfohlenen Zusatz von essigsaurem (kohlensaurem oder ätzendem)

Digitized by Google

Kalk bei der Veraschung schmelzbarer und an Kieselsäure oder Phosphorsäure reicher Substanzen in Kalkaschen verwandelt werden. — Die Untersuchung der Asche zerfällt in die Analyse des in Wasser löslichen und des darin unlöslichen Theiles.

a. In Wasser löslicher Theil. — Der wässerige Auszug (von 10 bis 20 Grm. Asche mit dem vier- bis sechsfachen Gewicht Wasser) enthält, wenn in der Asche kohlensaures Kali vorhanden ist, alle Schwefelsäure und einen Theil der Phosphorsäure, dagegen nur Spuren von Kieselsäure, Kalk und Magnesia. Der erdige Rückstand besteht aus dem Rest der Phosphorsäure, aus Kieselsäure und Kohlensäure, in Verbindung mit Kalk, Magnesia, Eisenoxyd (Thonerde) und Manganoxydoxydul. Ist die Asche frei von kohlensaurem Kali, so enthält der wässerige Auszug meist nur Chlorverbindungen und schwefelsaure Salze, aber keine phosphorsauren. Trübt sich der wässerige Auszug nach einiger Zeit, so filtrirt man den aus kohlensaurem, phosphorsaurem und kieselsaurem Kalk bestehenden Niederschlag ab und fügt ihn dem erdigen Rückstande zu. Glüht man den Rückstand gelinde im verschlossenen Platintiegel und zieht sein Gewicht von dem der Asche ab, so erhält man eine Controle für die Gesammtmenge der löslichen Aschensalze. Der wässerige Auszug wird in vier nach Erforderniss ungleich grosse Theile getheilt. In dem einen bestimmt man die Kieselsäure durch Ansäuern mit Salzsäure, Erwärmen, Versetzen mit Ammoniak und 24stündiges Stehenlassen; die stets geringe Fällung von Kieselerde kann auch Spuren von phosphorsauren Erden enthalten. In dem zweiten ermittelt man Kalk und Magnesia, in dem dritten das Chlor (Cyan) nach bekannten Methoden. Der vierte etwas grössere Theil dient zur Bestimmung der Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kohlensäure. Er wird erhitzt, nach dem Erkalten durch Chlorbarium völlig niedergeschlagen, und der ausgewaschene schwefelsaure, phosphorsaure und kohlensaure Baryt nach gelindem Glühen gewogen. Nach seiner Behandlung mit Salzsäure bleibt schwefelsaurer Baryt; aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Ammoniak phosphorsaurer Baryt ($3\,BaO\,.\,{}_cPO_5$ oder $15\,BaO\,.\,6\,{}_cPO_5 + Ba\,Cl$) nieder. Genauer fällt die Bestimmung der Phosphorsäure aus, wenn man aus der salzsauren Lösung den Baryt durch Schwefelsäure entfernt und das mit Ammoniak übersättigte Filtrat mit einem Magnesiasalz vermischt. Die Menge des kohlensauren Baryts (und somit der Kohlensäure) ergiebt sich aus der Differenz. Den Kaligehalt ermittelt man durch Fällung der hinreichend verdampften Lösung mit Weinsäure und Trocknen des niedergefallenen, mit wenig kaltem Wasser gewaschenen (25 Proc. Kali enthaltenden) Weinsteines bei 100° C., oder wie gewöhnlich als Kaliumplatinchlorid. Einen Gehalt der Asche an Natron beobachtete Wackenroder nur in wenigen Fällen.

b. In Wasser unlöslicher Theil. — Er wird mit Salzsäure behandelt, die Kieselerde (nebst Kohle und Sand) abgeschieden, in dem Filtrat, wenn Schwefelsäure vorhanden ist, diese zuerst bestimmt, alsdann dasselbe (nach vorgängiger Abscheidung des überschüssigen Baryts mittelst Schwefelsäure) mit kohlensaurem Natron beinahe gesättigt und, nach Zusatz von essigsaurem Natron, gekocht, wo alles Eisenoxyd (und alle Thonerde) in der Form von phosphorsauren Salzen gefällt werden. Sie werden nach dem Glühen und Wägen, als $Fe_2O_3\,.\,{}_cPO_5$ und $Al_2O_3\,.\,{}_cPO_5$, berechnet, in Salzsäure gelöst, mit überschüssiger concentrirter

Natronlauge erwärmt und das abgeschiedene Eisenoxyd bestimmt; die alkalische Flüssigkeit liefert mit Essigsäure angesäuert und gekocht die phosphorsaure Thonerde, die mit wässerigem Weingeist gewaschen und als $Al_2O_3 \cdot {}_cPO_5$ gewogen wird. — Zur Bestimmung des Restes der Phosphorsäure versetzt man die vom phosphorsauren Eisenoxyd (und phosphorsaurer Thonerde) abfiltrirte Flüssigkeit mit Eisenchlorid von bekanntem (etwa $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ der Asche betragenden) Eisengehalt, dann mit einer hinreichenden Menge von essigsaurem Natron und kocht, wo alle Phosphorsäure sammt dem Eisenoxyd niederfällt. Zieht man von dem Gewicht dieses Niederschlages das Eisenoxyd ab, dessen Menge bekannt ist, so erhält man das der Phosphorsäure. Der Kalk und die Magnesia, die neben Mangan in der Flüssigkeit bleiben, werden nach bekannten Methoden bestimmt. Zur Bestimmung des Mangans wird die heisse Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron gefällt, und der gelinde geglühte Niederschlag mit wenig überschüssiger verdünnter Salpetersäure behandelt, wo alles Mangan als Oxydoxydul ungelöst bleibt; das Filtrat enthält den Kalk und die Magnesia.

Methode von Städeler. — a. Samen-Aschen. Etwa 50 Grm. der lufttrockenen oder bei 100° C. getrockneten Samen werden bei schwacher Glühhitze in einem Platintiegel vollständig verkohlt, die Kohle zu Pulver zerrieben und mit Wasser befeuchtet, einige Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, wodurch etwa vorhandene Schwefelmetalle in schwefelsaure Salze übergehen. Man digerirt darauf das Kohlenpulver mit concentrirter Essigsäure, setzt Wasser hinzu, filtrirt und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch schwach auf Lackmus reagirt. Die hierdurch fast vollständig von Chlormetallen befreite Kohle wird in einem Platintiegel durch anhaltendes gelindes Glühen zuletzt unter Zufügen einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure vollständig eingeäschert. Mit dieser Asche vermischt man die durch Abdampfen des essigsauren Auszuges erhaltene Salzmasse, glüht zur Zerstörung der vorhandenen essigsauren Salze gelinde und wägt. Die Asche wird im Kohlensäure-Apparat mit Salpetersäure aufgeschlossen und ihr Kohlensäuregehalt durch den Verlust bestimmt. Die von der verdünnten salpetersauren Lösung abfiltrirte Kieselsäure (Kohle und Sand) wird wie gewöhnlich bestimmt; aus dem Filtrat fällt man das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd und — nach Entfernung des Silbers durch Salzsäure — die Schwefelsäure durch Chlorbarium. Nach Entfernung des Barytüberschusses mit Schwefelsäure verdampft man das Filtrat zur Trockne und digerirt die Salzmasse mit concentrirter Salzsäure zur Entfernung von Salpetersäure und Ueberführung der Phosphorsäure in die gewöhnliche Modification. Die beim Wiederauflösen in Wasser zurückbleibende Kieselsäure wird abfiltrirt, Eisen, Mangan, Thonerde, Kalk und Magnesia durch Ammoniak als phosphorsaure Salze gefällt, nach sechs bis acht Stunden abfiltrirt, geglüht und gewogen. Den Niederschlag digerirt und löst man mit concentrirter Salzsäure, stumpft die freie Säure mit Natron ab und vermischt mit essigsaurem Natron, wodurch phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde abgeschieden werden. Sie werden geglüht, gewogen und, wennnöthig, nach bekannten Methoden getrennt. — Aus dem Filtrat wird der Kalk durch oxalsaures Ammoniak, die Magnesia durch Uebersättigen mit Ammoniak als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt und die mit dem Kalk verbunden gewesene Phosphorsäure aus dem Verlust be-

Digitized by Google

rechnet. Ein etwaiger Mangangehalt ist mit der Magnesia niedergefallen. Die Lösung, aus der die phosphorsauren Erden und Metalloxyde durch Ammoniak gefällt sind, enthält nur noch Alkalien und einen Theil der Phosphorsäure. Man fällt die letztere (nebst Schwefelsäure) mit Chlorbarium, entfernt den Barytüberschuss durch Schwefelsäure oder neutrales kohlensaures Ammoniak, verdampft, glüht und wägt die Alkalien als Chlormetalle oder schwefelsaure Salze. Der durch Chlorbarium entstandene Niederschlag wird mit Salpetersäure ausgezogen, mit Schwefelsäure bis zur vollständigen Ausfällung des Baryts vermischt und aus dem mit Ammoniak übersättigten Filtrat die Phosphorsäure durch ein Magnesiasalz gefällt. — b. Aschen von Holz, Kräutern u. s. w. Der Gang der Analyse weicht von dem eben angegebenen ab, als diese Aschen mehr alkalische Erden enthalten, als zur Sättigung der Phosphorsäure erforderlich ist; bei der Fällung mit Ammoniak wird also sämmtliche Phosphorsäure ausgeschieden. Man filtrirt den entstehenden Niederschlag sogleich ab, fällt aus dem Filtrat zuerst Mangan durch Schwefelammonium, dann Kalk durch Oxalsäure und endlich die Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak. Ueberschüssig zugesetzte Phosphorsäure trennt man, wie oben angegeben, von den Alkalien. Von kieselsäurereichen Aschen wird der durch Säuren nicht zersetzbare Antheil mit Flusssäure aufgeschlossen; das Gewicht der Kieselsäure ergiebt sich aus dem Verlust und auf die Bestimmung von Kohle und Sand ist zu verzichten.

Methode von Wittstein. — Sie ist, wie die vorhergehende, darauf berechnet, möglichst viele Bestandtheile mit einer und derselben Aschenmenge (mindestens 0,5, höchstens 1,3 Gramm) zu bestimmen; wesentlich unterscheidet sie sich von Städeler's Verfahren nur in folgenden Punkten: Wittstein wägt die verkohlte Substanz vor und nach dem Auslaugen mit Wasser und äschert dann die Kohle unter Zusatz von etwas Salpetersäure oder salpetersaurem Ammoniak vollständig ein. Addirt man das Gewicht der so erhaltenen Asche zu dem Gewichtsverlust der Kohle beim Auslaugen, so ergiebt sich das Gesammtgewicht der Asche. Die von Chlor, Schwefelsäure, Kieselsäure befreite Lösung der Asche wird mit Ammoniak übersättigt, die gefällten phosphorsauren Salze in Salzsäure gelöst und nach der Abscheidung von phosphorsaurem Eisenoxyd und Thonerde ($Fe_2O_3 \cdot {}_cPO_5$ und $Al_2O_3 \cdot {}_cPO_5$), welche mit Kali getrennt werden, die Phosphorsäure mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, die salpetersaure Lösung des Niederschlages mittelst Schwefelsäure und Alkohol vom Bleioxyd befreit, im Filtrat die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia bestimmt und die an Thonerde und Eisenoxyd gebundene hinzuaddirt. Nach dem Entfernen des Bleiüberschusses mittelst Schwefelwasserstoff aus der vom phosphorsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Mangan mit Schwefelammonium, dann Kalk und Magnesia in gewöhnlicher Weise. — Aus der die Alkalien enthaltenden Lösung fällt man die Phosphorsäure — wenn noch davon vorhanden ist — mit Chlorbarium als $5BaO \cdot 2PO_5$, und bestimmt in dem barytfreien Filtrat die Alkalien als Chlormetalle. Enthält die Lösung keine Phosphorsäure, so werden darin Kalk, Magnesia und Alkalien wie gewöhnlich bestimmt.

Die einfachste Methode der Analyse von Aschen ist folgende: Die in der Muffel bei möglichst gelinder Hitze bereitete Asche wird gleichmässig zerrieben und in ein verschliessbares Glas gebracht. In einem

Digitized by Google

besonderen Theile derselben bestimmt man die Kohlensäure, in einem anderen, mit verdünnter Salpetersäure ausgezogenen, das Chlor. Eine dritte etwas grössere Menge (etwa 4 bis 5 Grm.) wird zur Bestimmung der Kieselsäure und der übrigen Bestandtheile verwendet. Man versetzt hierzu die Asche mit Salzsäure, scheidet die Kieselsäure wie gewöhnlich ab und ermittelt das Gewicht oder Volumen des (gemischten) Filtrats. In einem, dem Gewicht oder Volumen nach bekannten Theil desselben bestimmt man die Schwefelsäure, in einem anderen den Kalk, die Magnesia, das Eisenoxyd (Thonerde) und die Phosphorsäure, in einem dritten die Alkalien. — Sind, wie dies bei Aschen von Samen und vielen animalischen Substanzen der Fall ist, alle Basen oder doch bei weitem der grössere Theil derselben als phosphorsaure Salze vorhanden, so übersättigt man zuerst mit Ammoniak und dann mit Essigsäure, und bestimmt das hierbei ungelöst bleibende phosphorsaure Eisenoxyd, $Fe_2 O_3 . {}_c P O_5$, (und die durch Kali zu trennende phosphorsaure Thonerde); man fällt alsdann den Kalk mit Oxalsäure, dann einen Theil der Phosphorsäure und alle Magnesia durch Ammoniak und den Rest der Phosphorsäure durch ein Magnesiasalz. — Bei Aschen, welche ärmer an Phosphorsäure sind, bleibt nach diesem Verfahren entweder ein Theil oder auch alle Magnesia in Auflösung. Man bestimmt diesen gelöst gebliebenen Theil durch Fällung mit phosphorsaurem Natron oder (wenn man das Filtrat noch zur Bestimmung der Alkalien verwenden will) mit phosphorsaurem Ammoniak. Enthält die Asche auch Manganoxydul, so bestimmt man zuerst das vorhandene Eisenoxyd, wie oben angegeben, sodann setzt man der davon abfiltrirten Flüssigkeit ein bestimmtes Volumen einer möglichst neutralen Auflösung von Eisenchlorid (von bekanntem Oxydgehalt) zu und erhitzt zum Sieden. Aus dem Gewicht des mit heissem Wasser ausgewaschenen und gelösten Niederschlages erfährt man das der Phosphorsäure, indem man das zugesetzte Eisenoxyd abzieht und diejenige Phosphorsäure hinzurechnet, welche schon als phosphorsaures Eisenoxyd (und phosphorsaure Thonerde) vorhanden und bestimmt war. — In dem Filtrat, welches alles Manganoxydul, den Kalk und die Magnesia enthält, bestimmt man alsdann diese Basen wie gewöhnlich, indem man das Mangan zuerst durch unterchlorigsaures Natron ausfällt (welches nach 24 Stunden abfiltrirt, geglüht und als $Mn_3 O_4$ gewogen wird). — Zur Bestimmung der Alkalien versetzt man die nicht zu viel freie Salzsäure enthaltende Lösung der Asche mit Oxalsäure, dann mit überschüssigem Ammoniak und — wenn noch Magnesia in Auflösung ist — auch mit phosphorsaurem Ammoniak [1]). Der Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, das Filtrat zur Verjagung des Ammoniaks etwas verdampft und noch heiss mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Den Ueberschuss des zugesetzten Bleioxyds entfernt man mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak. Das Filtrat wird, sammt dem Waschwasser, unter Zusatz von Salmiak verdampft, die Ammoniaksalze durch gelindes Glühen verjagt und die als Chlormetalle gewogenen Alkalien mit Platinchlorid getrennt, oder ihr Chlorgehalt mit Silberlösung durch Titrirung bestimmt.

W. Knop und Arendt verfahren im Wesentlichen in derselben Weise, nur bestimmen sie die Phosphorsäure in der mit Essigsäure

---

[1]) Die hierzu verwendete Phosphorsäure darf, wegen eines möglichen Alkaligehaltes nicht aus Knochen dargestellt sein.

Digitized by Google

angesäuerten Lösung durch Zusatz von essigsaurem Uranoxyd und Erhitzen zum Sieden (bei Gegenwart von Eisenoxyd nach vorheriger Reduction durch Uranchlorür). Aus dem zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter oder nach Zusatz einiger Tropfen von Chloroform ausgewaschenen Niederschlage von phosphorsaurem Uranoxyd-Ammoniak berechnet man die Phosphorsäure, nach dem Glühen unter Zusatz von etwas Salpetersäure, nach der Formel $2\,Ur_2O_3 . PO_5$.

Zur genaueren Bestimmung von Phosphorsäure in Aschen, beziehungsweise in Thier- oder Pflanzensubstanzen, hat W. Mayer[1]) das nachstehende Verfahren angegeben: Die Substanz wird verkohlt, in der Muffel, nach Strecker's Vorschrift unter Zusatz von Baryt völlig eingeäschert, und die Asche — welche in den meisten Fällen mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt — in Bechergläsern mit rauchender Salpetersäure oder mit Königswasser zur Trockne verdampft. Die eingetrocknete Masse wird mit verdünnter Säure längere Zeit erwärmt und das Filtrat mit Ammoniak versetzt, bis eine schwache Fällung erfolgt; diese wird durch einige Tropfen Salzsäure wieder gelöst, eine Mischung von Weinsäure, schwefelsaurer Magnesia und Salmiak (in 1000 C.C. Flüssigkeit 15 Grm. Weinsäure, 6 Grm. wasserfreie schwefelsaure Magnesia und 16,5 Grm. Salmiak enthaltend) zugefügt, darauf oxalsaures Ammoniak und essigsaures Natron; einen etwaigen Barytgehalt entfernt man durch schwefelsaures Ammoniak. Aus der baryt- und kalkfreien Flüssigkeit fällt man die Phosphorsäure durch Ammoniak-Magnesia; das Eisenoxyd wird durch die Weinsäure in Lösung erhalten. — Zur Bestimmung des Gesammtschwefelgehaltes (den man, wie schon oben angegeben, in der Asche nur zum kleinsten Theil als Schwefelsäure findet) hält es Mayer am geeignetsten, die organische Substanz (Samen z. B.) in Aetzkali einzutragen, welches bei möglichst niederer Temperatur geschmolzen und mit $^1/_{20}$ Salpeter versetzt ist, und dann die Temperatur allmälig zu steigern. Aus der angesäuerten Lösung fällt man die Schwefelsäure durch Barytsalz. *Wl.*

Asche, vulcanische. Ein Product der Vulcane, welches seinen Namen nur sehr uneigentlich führt. Es ist der pulverförmige oder staubartige Theil der bei vulcanischen Ausbrüchen emporgeschleuderten Massen, und von sehr verschiedenartiger Beschaffenheit und Zusammensetzung, sowohl bei einem und demselben Vulcane als bei mehreren derselben. Zuweilen ist die sogenannte Asche dunkel oder schwarz von Farbe und aus erdigen oder weichen Theilchen zusammengesetzt, zuweilen aber grau oder weiss und ziemlich leicht und fein. Bei dem Ausbruche des Vesuvs im Jahre 79, welcher die Städte Herculanum und Pompeji begrub, war die Asche so fein und trocken, dass sie in die zerborstenen Risse drang und von verschütteten Personen die genauesten Abdrücke machte. Besonders diese staubartigen Massen sind es, welche den Namen vulcanische Asche führen (während man die grösseren vulcanischen Sand zu nennen pflegt), welche zu sehr bedeutenden Höhen aufsteigen und dann vom Winde weit fortgeführt werden, so z. B. beim Ausbruche des Aetna im Jahre 1778 bis Malta, bei dem des Morne Garon auf St. Vincent im Jahre 1814 bis Barbados, bei dem des Coseguina an der Bai von Conchagua in Guatimala im

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 129.

Digitized by Google

Jahre 1835 bis Kingston auf Jamaika, 700 engl. Meilen davon entfern Die Zusammengesetztheit der vulcanischen Asche ergiebt sich am der lichsten durch eine mikroskopische Untersuchung; sie erweist sich dab als bestehend aus Trümmern von Lava, Schlacken, Glimmer, Feldspat Magneteisenstein, Augit, Bimsstein, Olivin u. dergl. Sie ist daher ein m chanisches Gemenge von aneinander abgeriebenen Mineralien und G steinarten, und eine chemische Analyse derselben hat nur allein aus geol gischem Gesichtspunkte Interesse, um die Producte verschiedener V cane, oder verschiedener Ausbrüche eines und desselben Vulcans, od endlich verschiedener Stellen eines und desselben Ausbruchs (am Ves hat man die Erfahrung gemacht, dass die Asche im Verlaufe ein Ausbruchs immer weisser wird, und die weissliche Farbe ein Zeich der baldigen Beendigung des Ausbruchs ist) mit einander zu vergleiche und daraus Schlüsse zu ziehen über die Ursachen der vulcanisch Erscheinungen. — Beispielshalber mögen hier die Resultate einig Analysen erwähnt werden. In der am 22. October 1822 vom Ves ausgeworfenen Asche fand Vauquelin[1]): Kieselerde 28,1, Thoner 8,0, Gyps 18, Schwefeleisen 20,88, Kalk 2,6, Kohle 1, nebst schwefe saurem Kupfer, schwefelsaurem Ammoniak, salzsauren Salzen, Schwef zusammen 41,42. Die vom Krater des Soufrière auf Guadeloupe i Jahre 1797 ausgeworfene Asche enthält nach Dufrénoy[2]), auss 2 Proc. Alaun, Kali, Gyps und 8,84 Proc. Wasser, 32,61 durch Säur angreifbare Theile (welche er für Labrador hält) und 56,23 dur Säuren nicht angreifbare Theile (für glasigen Feldspath gehalten Die aus demselben Krater vom Ausbruche im Jahre 1836 gab ihm 50,88 in Säuren Unlösliches, 33,72 darin Lösliches, 6,93 Wasser, ur 0,62 Schwefel, ausser 1,85 Verlust.

Wir wollen ausserdem hier eine übersichtliche Darstellung ve schiedener neuer Aschenanalysen mittheilen.

Die Asche von dem oben erwähnten Ausbruch des Coseguina enthiel nach Dufrénoy und Elie de Beaumont[3]), 18 durch Salzsäure au schliessbare (I) und 82 unlösliche Theile (II). Mayer[4]) hat die Asch von Gunnung-Gurtur of Java, Eruption vom 4. Januar 1843 (III), u tersucht; Wasser entzieht ihr etwas Schwefelsäure, Kalk und Spur Salzsäure. Schweitzer[5]) die desselben Vulcans, Ausbruch vom 2 November 1843 (IV) analysirt, aus letzterer lösten kochendes Wass etwas Kalk- und Magnesiasalze, im Ganzen 0,3 Proc. Sartorius v Waltershausen[6]) hat 5 sogenannte Eisenoxyd- und 2 sogenann Eisenoxydulaschen vom Aetna analysirt, die Zusammensetzung d einzelnen giebt keine grosse Differenzen, daher es genug ist zwei Be spiele anzuführen (V u. VI). Endlich hat Genth eine Asche von d Eruption des Hekla von 1846 untersucht (VII).

---

[1]) Annal. de min. et de phys. T. XXXII, p. 120. — [2]) Annal. de chim. phys. [2.] T. LXVII, p. 251. — [3]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. LXVIII, p. 2 — [4]) v. Leonh. u. Bronn Jahrb. 1853, S. 468. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. LXV, S. 194. — [6]) W. Sartorius v. Waltershausen, Vulc. Gesteine. Götting 1853, S. 172. — [7]) daselbst S. 176.

Digitized by Google

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kieselsäure	51,7	64,3	34,2	51,6	48,7	51,3	56,9
Thonerde	15,2	21,1	37,5	21,9	17,9	18,4	14,2
Eisenoxyd	13,0	—	18,2	—	12,7	—	—
Eisenoxydul	—	—	6,7	10,8	—	11,7	13,9
Kalk	11,1	1,4	0,7	9,3	5,5	7,5	6,2
Magnesia	—	0,7	—	3,3	2,5	4,3	4,0
Natron	6,2	9,6	—	2,9	4,5	4,6	2,3
Kali	—	—	—	0,5	2,0	1,6	2,6
Wasser und Verlust . .	2,8	3,4	1,0	0,6	6,6	0,5	—
In Wasser lösliche Theile	—	—	1,7	0,3	—	2,7	—

(P.) Fe.

Aschen, metallische, Metallkalke, wurden früher die durch Verbrennen der Metalle an der Luft erhaltenen, meist noch mit metallischen Theilen verunreinigten Oxyde genannt: Kupferasche, Bleiasche, Zinnasche u. s. w. Nach der phlogistischen Theorie nahm man nämlich an, dass die Metalle aus Metallasche oder Metallkalk und Phlogiston bestehen, so dass beim Erhitzen der Metalle, indem das Phlogiston fortgehe, das Unverbrennliche, die Asche, zurückbleibe.

Fe.

Aschenbad (*Balneum cinereum*; *Bains des cendres*). Ein Bad, welches als Unterlage bei Destillationen u. s. w. Asche enthält (s. Bad).

Aschenzieher (Aschentrecker), ein veralteter Name des Turmalins, hergenommen von der von den Holländern zuerst bemerkten Eigenschaft, bei Erwärmung auf einer glühenden Torfkohle, vermöge erlangter Elektricität die Asche anzuziehen und bald darauf abzustossen.

Asclepiadin, Asclepin. Der brechenerregende Stoff des Giftwurzes, *Asclepias vincetoxicum*, von Feneulle[1]) entdeckt. — Es wird nach ihm erhalten, wenn man die zerstossenen Wurzeln mit Wasser auskocht, den Auszug mit essigsaurem Bleioxyd fällt und das Filtrat, nachdem es vom überschüssig zugesetzten Blei befreit ist, in gelinder Wärme eindampft. Dieses Extract behandelt man dann mit Weingeist, verdampft die geistige Lösung und zieht aus dem Rückstande mit verdünnter Schwefelsäure das Asclepiadin aus; die saure Lösung wird mit Magnesia im Ueberschuss und mit Thierkohle digerirt, filtrirt, das Filtrat verdampft und die trockene Masse mit starkem Alkohol behandelt, der nach dem freiwilligen Verdunsten das Asclepiadin in Form einer gelblichen nicht krystallinischen Substanz hinterlässt. — Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und alkoholhaltigem Aether, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, schmeckt bitter und erregt Erbrechen. Es scheint keinen Stickstoff zu enthalten und besitzt auch keine basischen Eigenschaften. Die wässerige Lösung wird nicht von neutralem essigsauren Bleioxyd, wohl durch basisch essigsaures Bleioxyd, durch Quecksilberchlorid und Galläpfelinfusion gefällt. Von Salpetersäure wird das Asclepiadin fast ganz in Oxalsäure verwandelt; von Schwefelsäure wird es verkohlt. *(Lp.) Fe.*

Asclepion. Eine in dem Milchsaft von *Asclepias syriaca* von

[1]) Journ. de Pharm. 1845. T. XI, p. 304.

Digitized by Google

List[1]) (1849) aufgefundene harzähnliche Substanz. Formel: $C_{40}H_{34}O_{6}$. Die *Asclepias syriaca* enthält, besonders zur Zeit der Blüthe in dem Markparenchym wie in dem Rindenparenchym eine Menge Milchgefässe, aus denen, wenn die Pflanze quer durchschnitten wird, ein concentrirter, weisser dickflüssiger Saft ausfliesst, welcher schwach sauer reagirt, einen scharfen Geschmack und aprikosenähnlichen Geruch hat. Um das Asclepion daraus darzustellen, erwärmt man den Saft. Das darin enthaltene Albumin gerinnt alsdann und hüllt zugleich das Asclepion ein. Man filtrirt das Gerinnsel ab und digerirt es mit Aether, welcher das Asclepion daraus aufnimmt und dasselbe nach dem Abdestilliren in krystallinischer Form zurücklässt. Von einer die Krystalle noch verunreinigenden Substanz werden sie durch wiederholte Behandlung mit wasserfreiem Aether geschieden, welcher die unreine Substanz ungelöst zurücklässt.

Das reine Asclepion bildet weisse, blumenkohlartige, krystallinische Massen; bei sehr langsamer Verdunstung der ätherischen Lösung erhält man es als eine feinstrahlige, concentrische Krystallisation. Es ist geschmack- und geruchlos, in Wasser und Alkohol ganz unlöslich. Von Aether wird es leicht gelöst, weniger leicht von Terpentinöl, Steinöl und concentrirter Essigsäure. Concentrirte Kalilauge hat selbst in der Wärme keine Einwirkung darauf. Es schmilzt leicht bei + 104° C. und bleibt dann, wie das verwandte Lactucon, amorph. Beim weiteren Erhitzen färbt es sich gelb und zersetzt sich mit dem Geruche nach verbranntem Kautschuk. Es nähert sich offenbar in seinen Eigenschaften dem Lactucon, auch findet zwischen ihnen eine gewisse Beziehung hinsichtlich der Zusammensetzung statt, da das Lactucon die Formel $C_{40}H_{33}O_{3}$ hat. (*Wp.*) *Fe.*

Asparagin, Spargelstoff, Asparamid, Althäin (Althéine) von Bacon, Agédoile von Caventou. Ein stickstoffhaltender organischer Körper, seinem Verhalten nach zu den Amiden gehörig. Das Asparagin hat im krystallisirten Zustande die Zusammensetzung $C_8H_8N_2O_6 + 2HO$; bei 100° C. gehen 2 Aeq. Krystallwasser fort, die trockene Substanz giebt, indem sie sich mit Metalloxyden vereinigt, noch 1 Aeq. Wasser ab, und ist in diesen Verbindungen $C_8H_7N_2O$ (die rationelle Zusammensetzung des Asparagins s. unten am Ende des Art. Asparaginsäure). Das bei 100° C. getrocknete Asparagin ($C_8H_8N_2O_6$) ist isomer mit dem allophansauren Aethyloxyd $= C_4H_5O$. $C_4H_3N_2O_5 = C_8H_8N_2O_6$.

Dieser Körper ward 1805 von Vauquelin und Robiquet in den Sprossen von *Asparagus officinalis* entdeckt, später fand Bacon das Althäin in der Eibischwurzel, und Caventou das Agedoil in der Süssholzwurzel; Henry und Plisson zeigten, dass beide Körper identisch seien mit Asparagin. Dieses Amid ist nach den genannten Chemikern noch besonders von Boutron-Charlard und Pelouze[2]) untersucht, Liebig[3]) gab zuerst die richtige Zusammensetzung des Körpers an, dessen Verbindungen und Zersetzungsproducte später namentlich

[1]) Annal. d. Chem. Bd. LXIX, S. 125; Pharm. Centralbl. 1849. S. 283.
[2]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. LII, p. 90; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 75. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VII, S. 146.

Digitized by Google

von Piria [1]) und von Dessaignes [2]), von Letzterem theils allein theils gemeinschaftlich mit Chautard [3]), näher erforscht wurden. Pasteur [4]) hat endlich auch hier die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den optischen und krystallographischen Eigenschaften ermittelt.

Ausser in den oben angegebenen Pflanzen findet sich das Asparagin in den Sprossen von *Asparagus acutifolius*, und zwar in etwas reichlicherer Menge als im *Asp. officinalis;* es findet sich in den Wurzeln von *Symphytum officinale*, von *Convallaria majalis* und von *Paris quadrifolia*, in den Früchten von *Castanea vesca*, in den Blättern von *Atropa Belladonna*, in den Sprossen des Hopfens, im Milchsaft von *Lactuca sativa*; in den Knollen der Kartoffeln (Vauquelin), dagegen fand sich in den Keimen, welche die letzteren im Keller trieben, kein Asparagin (Dessaignes, Chautard). Es findet sich besonders reichlich in den Schösslingen der Leguminosen (Piria, Dessaignes), hauptsächlich wenn sie sich bei Lichtabschluss gebildet haben; es findet sich in den farblosen Keimen von *Pisum sativum*, *Ervum lens*, *Phaseolus vulgaris*, *Vicia faba* und *V. sativa*, *Lathyrus odoratus* und *L. latifolius*, *Cytisus laburnum*, *Genista juncea*, *Colutea arborescens*, *Trifolium pratense*, *Hedysarum Onobrychis*; auch die im Keller entstandenen Keime von Dahlienknollen und von Eibischwurzeln, wie diese Knollen und Wurzeln selbst enthalten Asparagin. Während dieser Körper sich in reichlicher Menge in den Keimen der Leguminosen findet, enthalten die Samen derselben kein Asparagin; es bildet sich erst bei und mit Entwickelung der Keime aus anderen Bestandtheilen des Samens, seine Menge nimmt ab und verschwindet mit der Entwickelung der Blüthe, und sobald die Frucht sich gebildet hat lässt sich in keinem Theil der Pflanze noch Asparagin auffinden. Ob dasselbe sich in den Keimen aus dem Legumin derselben bildet, wie Piria vermuthet, ob es unter Mitwirkung der organischen Säuren entsteht, muss bis jetzt dahin gestellt bleiben. Jedenfalls ist das Asparagin eine in der Classe der Leguminosen häufig vorkommende Substanz.

In den Wurzeln der *Robinia pseudacacia* will Reinsch [5]) eine schwache Säure gefunden haben, welche er ohne genauere Untersuchung als eigenthümlich annimmt, und Robiniasäure nennt; Hlasiwetz [6]) erhielt aus der Abkochung der Wurzel nach dem von Reinsch angegebenen Verfahren keine solche Säure, sondern nur Asparagin.

Aus den Wurzeln von *Cynodon Dactylon* hat Semmola das

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXII, p. 160; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 71; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII. S. 343; Pharm. Centralbl. 1848. S. 61; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1848. S. 816. — [2]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXIV, p. 149; Compt. rend. de l'acad. T. XXXIII. p. 712; Journ. de Pharm. [3.] T. XXV, S. 28; Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 237; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV., S. 432; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 528; Pharm Centralbl. 1852, S. 141. — [3]) Journ. de pharm. [3.] T. XIII, p. 245; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 50; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 349; Pharm. Centralbl. 1848. S. 588; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1848. S. 818. — [4]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXI, p. 70; Journ. f. prakt. Chem. T. LII, S. 414; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1850. S. 165 u. S. 418; 1851. S. 175 ff. — [5]) Neues Repertor. d. Pharm. v. Buchner. Bd. XXXIX, S. 198. — [6]) Sitzungsber. d. Wiener Acad. Bd. XIII, S. 526; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 64; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1854. S. 640.

Digitized by Google

Cynodin dargestellt als einen Körper, der mit dem Asparagin wahrscheinlich identisch ist (L. Gmelin).

Das bei 100° C. getrocknete Asparagin ist den Bestandtheilen nach das Amid der Aepfelsäure, d. h. neutrales äpfelsaures Ammoniak ($2NH_4O.C_8H_4O_8$) minus 4 Aeq. HO; ob es aber mit dem aus dem äpfelsauren Aethyloxyd durch Ammoniak erhaltenen Malamid identisch ist, darüber fehlen bestimmte Untersuchungen; Demondesir[1]) hatte angegeben, dass beide nach allen Eigenschaften wahrscheinlich übereinstimmen, also identisch sind; Pasteur behauptet, dass Asparagin nur isomer, nicht identisch sei mit Malamid.

Das Asparagin kann aus den Spargeln, leicht aus den Schösslingen von *Asparagus acutifolius* dargestellt werden, indem man sie zuerst einige Tage in feuchter Leinwand liegen lässt, um durch anfangende Gährung eine schleimige, die Krystallisation erschwerende Substanz zu zerstören; sobald die Spargel einen unangenehmen Geruch zeigen, werden sie nach dem Zerstossen mit Wasser ausgepresst; der aufgekochte Saft wird filtrirt, und bleibt nach dem Eindampfen zur Syrupsdicke zum Krystallisiren stehen.

Leicht erhält man das Asparagin aus der Eibischwurzel (2 Procent), indem man die ganze oder zerschnittene Wurzel durch wiederholtes (2- bis 4maliges) je 48stündiges Maceriren mit Wasser auszieht, entweder bei ganz niedriger Temperatur von etwa 5° C. (Boutron, Charlard und Pelouze) oder bei gelinder Wärme (Henry und Plisson); der Auszug wird nach dem Durchseihen in gelinder Wärme zu einem dünnen Syrup abgedampft, aus welchem sich dann bei längerem Stehen mehr oder weniger gefärbtes Asparagin absetzt. Statt mit Wasser kann man die Eibischwurzel auch mit Kalkwasser oder mit dünner Kalkmilch bei gewöhnlicher Temperatur ausziehen; aus der klar abgeseihten Flüssigkeit wird der Kalk durch kohlensaures Ammoniak gefällt und das Filtrat zum Krystallisiren abgedampft.

Am vortheilhaftesten ist wohl die Darstellung aus den Keimen der Leguminosen; 1 Liter Saft aus den Keimen der Wicke gab von 9 bis 40 Gramm reines Asparagin, dieselbe Menge Saft von Erbsenkeimen 8 bis 9 Gramm, von Bohnenschösslingen 14 Gramm Asparagin (Dessaignes und Chautard). Piria erhielt ziemlich ähnliche Resultate, aus 100 Thln. Wickenkeimen 1,5 Gramm Asparagin, aus 100 Thln. Keimen von Saubohnen 1,4 Gramm, und zwar gleichgültig, ob die Keime sich im Dunkeln oder unter Einfluss von Licht gebildet hatten; Pasteur bekam aus 1 Liter Saft von im Dunkeln gewachsenen Wickenkeimen nur 5 bis 6 Gramm, aus 200 Liter Saft von im Licht gewachsenen vor dem Blühen gesammelten Wickenpflanzen bekam er kein Asparagin mehr.

Man lässt die Wicken am besten im Keller auf feuchtem Sand oder in feuchter Gartenerde keimen, bis die Pflanzen eine Höhe von 0,6 bis 0,7 Meter Höhe erreicht haben; sie werden dann abgeschnitten und ausgepresst, wobei man gegen $^3/_4$ ihres Gewichts an Saft erhält: dieser wird aufgekocht, von dem coagulirten Eiweiss abgeseiht, und darauf im Wasserbade zum dünnen Syrup eingedampft, woraus sich beim längern Stehen das Asparagin ausscheidet.

Die nach der einen oder anderen Weise erhaltenen gelb oder

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXIII, p. 227; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1851. S. 515.

Digitized by Google

braun gefärbten Krystalle werden zuerst mit kaltem Wasser abgewaschen, und dann aus siedendem Wasser nöthigenfalls mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt und entfärbt.

Das so gereinigte Asparagin bildet wasserhelle durchsichtige Krystalle, Rectangularoctaëder (Vauquelin. Plisson); oder gerade rhombische Säulen (Bernhardi); nach Pasteur sind die Krystalle gerade Prismen mit rhombischer Basis, deren scharfe Ecken durch vier Flächen abgestumpft sind; ausserdem sind auf zwei Seitenkanten der oberen und der unteren Endfläche 4 Abstumpfungsflächen, welche genugsam verlängert ein irreguläres Tetraëder bilden. Wird der Krystall mit den Endflächen horizontal gestellt, und werden die langen Diagonalen dem Beobachter zugerichtet, so sind die Abstumpfungsflächen oben nur auf der linken, unten auf der rechten Seite; auf der hintern Seite ist es umgekehrt; es findet hier also nicht congruente Hemiëdrie statt (Pasteur). Das Asparagin ist hart und knirscht zwischen den Zähnen, es schmeckt kühlend fade, schwach ekelerregend; die Krystalle sind luftbeständig, sie lösen sich in 58 kaltem (bei 13° C.) und in 4,5 kochendem Wasser; in absolutem Weingeist sind sie unlöslich, in wässerigem lösen sie sich um so leichter, je verdünnter er ist. Asparagin löst sich bei der Siedhitze in 700 Thln. 98grädigem, in 290 Thln. 80grädigem oder in 40 Thln. 60grädigem Weingeist, in der Kälte in 1000 Thln. 80grädigem oder in 500 Thln. 60grädigem Alkohol, es löst sich nicht in Aether, in fetten oder flüchtigen Oelen.

Die wässerige Lösung des Asparagins röthet schwach Lackmus, sie lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab; die Drehung ist aber wegen der geringen Löslichkeit nur in heiss gesättigten Lösungen deutlich wahrzunehmen; die Lösung des Asparagins in Natron oder Ammoniak zeigt auch die Rotation nach links; die Lösung in Salzsäure oder Salpetersäure dreht nach rechts. Eine Lösung von 0,0889 Asparagin in 0,9111 wässerigem Natron (specif. Gewicht der Lösung 1,0788), oder von 0,1272 Asparagin in 0,8728 wässerigem Ammoniak gelöst, (Dichtigkeit 1,0154) zeigte — 7°,5 und — 11°,2 Drehung.

0,1108 Asparagin in 0,8892 Salpetersäure von 1,110 specif. Gewicht, oder 0,1113 Asparagin in 0,8887 Salpetersäure von 1,070 specif. Gewicht gelöst, zeigte eine Ablenkung von + 35° oder + 34°.

Die Asparaginkrystalle werden in der Wärme undurchsichtig und verlieren bei 100° C. 2 Aeq. Krystallwasser; und das trockene Asparagin ist dann $C_8H_8N_2O_6$, welches nun ohne Zersetzung kein Wasser mehr abgiebt. Wird es stärker erhitzt, so bräunt es sich und es entwickelt sich etwas Ammoniak; wird es bei 200° C. erhitzt, so lange der Geruch von Ammoniak bemerkbar ist, so bleibt eine braune Substanz, welche, mit Salzsäure gekocht, Asparaginsäure giebt, die sich von der gewöhnlichen unterscheidet, indem sie in kurzen, harten Prismen krystallisirt. Bei der trockenen Destillation wird das Asparagin unter Bildung ammoniakalischer Producte, darunter Cyanammonium zersetzt, und es bleibt Kohle zurück. Schon durch fortgesetztes Kochen mit reinem Wasser wird es langsam zersetzt, es bildet sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers asparaginsaures Ammoniak; diese Zersetzung findet bei 100° C. sehr langsam statt, bei 140° bis 150° C. geht sie rasch vor sich, und zwar dann unter Bildung eines permanenten Gases (Boutron-Charlard und Pelouze), dessen Eigenschaften nicht angegeben sind, dessen Bildung aber unzweifelhaft einer secundären Zersetzung zuzu-

Digitized by Google

schreiben ist, daher namentlich auch noch nachgewiesen werden muss, ob sich dann nicht neben Asparaginsäure und Ammoniak auch andere Producte bilden.

Das krystallisirte Asparagin enthält die Elemente von Asparaginsäure und Ammoniumoxyd:

$$\underbrace{2HO \, . \, C_8 H_8 N_2 O_6}_{\text{Krystall. Asparagin}} \qquad \underbrace{H_4 NO \, . \, C_8 H_6 NO_7}_{\text{Asparaginsaures Ammoniumoxyd.}}$$

Dieselbe Umsetzung wie Wasser bewirken Säuren oder Basen. Wird Asparagin längere Zeit mit reiner Salzsäure oder mit reiner Salpetersäure (frei von salpetriger Säure) gekocht, so geht die Bildung von Asparaginsäure langsam vor sich; schneller beim Kochen mit wässerigen Basen und hier unter Entwickelung von Ammoniak. In Wasser gelöstes Kali- oder Natronhydrat, Baryt, auch Magnesia und Bleioxyd, selbst wässeriges Ammoniak bewirkt diese Zersetzung, obgleich ziemlich langsam; beim Schmelzen mit Kalihydrat findet sie schnell statt.

Das Asparagin wird durch reine Salpetersäure nicht oxydirt; enthält diese Untersalpetersäure, so zerfällt es schon in der Kälte, und bildet unter Entwickelung von Stickgas Aepfelsäure:

$$\underbrace{2(C_8 H_8 N_2 O_6)}_{\text{Asparagin}} + 3NO_4 = \underbrace{2(2HO \, . \, C_8 H_4 O_8)}_{\text{Aepfelsäurehydrat.}} + 7N + 4HO.$$

Um aus dem Asparagin Aepfelsäure abzuscheiden, wird es am besten in der vierfachen Menge reiner Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht gelöst, in welche Lösung dann Stickoxyd geleitet wird; die Zersetzung findet schnell unter lebhafter Gasentwickelung statt. Nach Beendigung des Processes wird die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk gesättigt, und dann mit essigsaurem Bleioxyd gefällt; wird der Niederschlag nach dem Absetzen mit wenig kochendem Wasser behandelt, so bleibt das äpfelsaure Bleioxyd im geschmolzenen Zustande meistens etwas gelblich gefärbt zurück.

Mit Schwefel schmilzt das Asparagin zu einer rothen Masse zusammen, welche bei stärkerem Erhitzen Schwefelwasserstoff entwickeln soll (Plisson und Henry).

Eine wässerige Lösung von reinem Asparagin verändert sich auch bei längerem Aufbewahren nicht; die Auflösung von unreinem Asparagin geht dagegen bald in Gährung über, die Flüssigkeit wird schnell alkalisch, nimmt den Geruch nach faulenden Thierstoffen an und bedeckt sich mit einer weissen schleimigen an Infusorien reichen Haut; das Asparagin ist dann vollständig verschwunden; als Endproduct der Zersetzung findet man bernsteinsaures Ammoniak; das Asparagin geht hierbei zuerst in Asparaginsäure über, die sich dann aber weiter in Bernsteinsäure umsetzt. Das Asparagin, zu dem Wasser hinzutritt, enthält die Elemente von bernsteinsaurem Ammoniumoxyd + Sauerstoff:

$$\underbrace{C_8 H_8 N_2 O_6}_{\text{Asparagin}} + 4HO = \underbrace{2NH_4 O \, . \, C_8 H_4 O_6}_{\text{Bernsteinsaures Ammoniumoxyd.}} + 2O$$

Bei dieser Umsetzung entsteht wahrscheinlich neben dem bernsteinsauren Salz, wie bei der Gährung von äpfelsaurem Salz, Kohlensäure und Essigsäure, und der angegebene Sauerstoff mag zur Bildung solcher Säuren verwendet sein.

Das reine wie das unreine Asparagin gehen bei Zusatz von frischem

Digitized by Google

Wickensaft, oder nach Zusatz eines Ferments wie Bierhefe oder Caseïn, schnell in Gährung über, und bilden, wie angegeben, zuerst asparaginsaures, dann bernsteinsaures Ammoniumoxyd.

Das Asparagin, obgleich selbst schwach sauer reagirend, löst sich in Säuren leichter als in Wasser, indem es sich mit ihnen zum Theil zu krystallisirbaren Verbindungen vereinigt, welche zuletzt von Dessaignes untersucht sind.

Chlorwasserstoff-Asparagin: $C_8 H_8 N_2 O_6 . H Cl$. Diese Verbindung scheidet sich krystallinisch ab, wenn 1 Aeq. Asparagin in 1 Aeq. verdünnter Salzsäure gelöst und der Flüssigkeit nach dem Concentriren in gelinder Wärme Alkohol zugesetzt wird.

Wird wasserhaltendes Asparagin mit trockenem Salzsäuregas durch längeres Ueberleiten vollständig gesättigt, so bildet sich eine Verbindung von 1 Aeq. Asparagin mit 1 Aeq. Chlorwasserstoff, welche einen kleinen Ueberschuss der Mineralsäure beigemengt enthält, daher an der Luft saure Dämpfe ausstösst. Wird die Masse in wenig heissem Wasser gelöst, so bilden sich beim Erkalten grosse Krystalle der reinen Verbindung, welche rasch abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet nicht zerfliesslich sind; die wässerige Lösung giebt beim Zersetzen mit Ammoniak wieder reines, unverändertes Asparagin (Dessaignes).

Wasserfreies Asparagin absorbirt auch nach lange fortgesetzter Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff davon nur halb so viel wie die krystallisirte Substanz; ob das Product eine besondere Verbindung $2(C_8 H_8 N_2 O_6) + H Cl$ ist, oder ein Gemenge der vorigen Verbindung mit Asparagin, ist nicht ermittelt (Dessaignes).

Oxalsaures Asparagin: $C_8 H_8 N_2 O_6 . C_4 O_6 + 2 aq$. Durch vorsichtiges Abdampfen einer Lösung von 150 Thln. (1 Aeq.) krystallisirtem Asparagin mit 126 Thln. (1 Aeq.) krystallisirter Oxalsäure wird diese Verbindung in kleinen Krystallen erhalten, welche bei 100° C. Wasser abgeben.

Wird weniger Oxalsäure genommen, so krystallisirt dennoch dieselbe Verbindung, aber gemengt mit reinem Asparagin.

Salpetersaures Asparagin. Wenn 1 Aeq. Asparagin in 1 Aeq. verdünnter Salpetersäure gelöst, und die Flüssigkeit in luftleerem Raum abgedampft wird, so bleibt ein Syrup zurück, der sich nach längerem Stehen in einem schwach erwärmten Trockenraum fast vollständig umwandelt in grosse nicht zerfliessliche Krystalle, welche nicht näher untersucht sind, sie enthalten Salpetersäure und Asparagin, wahrscheinlich zu gleichen Aequivalenten.

Schwefelsaures Asparagin. Aus einer Flüssigkeit, welche auf 1 Aeq. gelöstes Asparagin weniger als 2 Aeq. Schwefelsäure enthält, scheiden sich bei der Concentration Krystalle von reinem Asparagin aus. Wird 1 Aeq. Asparagin in 2 Aeq. verdünnter Schwefelsäure gelöst, so erhält man beim Abdampfen nur eine farblose amorphe Masse, und auch bei Zusatz von Alkohol bilden sich keine Krystalle.

Das Asparagin hat schwach saure Eigenschaften, es verbindet sich mit Basen wie auch andere Amide; manche in Wasser unlösliche Metalloxyde sind in der wässerigen Lösung von Asparagin löslich, doch zersetzt es in der Wärme selbst auch essigsaures Bleioxyd und Kupfer-

Digitized by Google

oxyd, indem die Essigsäure verdampft. Bei der Verbindung des Asparagins mit Metalloxyden verliert das trockene Asparagin ($C_8 H_8 N_2 O_6$) noch 1 Aeq. Wasser, und in diesen Verbindungen ist seine Zusammensetzung daher: $C_8 H_7 N_2 O_5$; dieses Verhalten ist eigenthümlich, indem sonst die Amide sich wohl mit Metalloxyden vereinigen, aber meistens ohne Abscheidung von Wasser. Die Verbindungen des Asparagins mit Metalloxyden sind von Dessaignes, zum Theil in Vereinigung mit Chautard, untersucht. (S. die rationelle Zusammensetzung S. 382.)

Asparagin-Bleioxyd. Beim Kochen von gelöstem essigsaurem Bleioxyd mit Asparagin entweicht Essigsäure, und beim Abdampfen der Lösung bleibt eine gummiartige Masse zurück, welche selbst bei 100° C. schwer austrocknet. Auch beim Verdampfen einer Lösung von 1 Aeq. Asparagin mit 2 Aeq. salpetersaurem Bleioxyd bleibt eine amorphe Masse zurück.

Asparagin-Kadmiumoxyd: $CdO . C_8 H_7 N_2 O_5$. Kadmiumoxyd löst sich leicht in der Wärme in wässerigem Asparagin; beim Erkalten des concentrirten Filtrats scheidet sich die Verbindung in feinen, glänzenden, prismatischen Krystallen ab, welche, im Vacuum getrocknet, die angegebene Zusammensetzung haben.

Asparagin-Kali: $KO . C_8 H_7 N_2 O_5 + aq$. Aus einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat scheidet sich auf Zusatz von gepulvertem Asparagin eine schwere syrupartige Flüssigkeit ab, welche nach wiederholtem Abwaschen mit Weingeist, und in der Wärme getrocknet, nach dem Erkalten ein wasserheiles Glas giebt, welches 1 Aeq. Kali auf 1 Aeq. Asparagin enthält.

Wird das gepulverte Asparagin mit der alkoholischen Kalilösung in einem verschlossenen Glase erwärmt, so klärt sich die trübe Flüssigkeit beim ruhigen Stehen, indem sich kleine Krystalle abscheiden, die aber nicht näher untersucht sind.

Asparagin-Kalk: $CaO . C_8 H_7 N_2 O_5 + HO$. Das Asparagin löst Kalk auf, es entsteht eine Verbindung, welche einen Ueberschuss von Kalk enthält und nicht krystallisirt erhalten werden kann. Beim Kochen der Verbindung mit Wasser entweicht ein wenig Ammoniak, und es bildet sich etwas Asparaginsäure.

Asparagin-Kupferoxyd: $CuO . C_8 H_7 N_2 O_5$. Beim Kochen von Kupferoxyd mit Asparagin und Wasser wird eine blaue Lösung erhalten, aus welcher sich beim Erkalten die Verbindung als schön blaues krystallinisches Pulver abscheidet. Leichter wird die Verbindung erhalten, indem man eine concentrirte Lösung von Asparagin mit einer heiss gesättigten Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mischt; es tritt dann entweder sogleich, oder nach dem Kochen des Gemenges eine Trübung ein, und es scheidet sich das Asparagin-Kupferoxyd als schön ultramarinblauer Niederschlag ab.

Die Verbindung ist in Wasser in der Kälte fast unlöslich, und selbst in der Siedhitze nur wenig löslich, sie löst sich dagegen leicht in Ammoniak oder in Säuren. Bei 100° C. nimmt sie nicht an Gewicht ab und erleidet auch keine Veränderung; beim stärkeren Erhitzen wird sie zersetzt.

Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff wird nach Abscheidung des Schwefelkupfers unverändertes Asparagin erhalten (Piria).

Asparagin-Quecksilberchlorid: $4 HgCl . C_8 H_7 N_2 O_5 + HO$

Aus einer heissen Lösung von 1 Aeq. Asparagin auf 4 Aeq. Quecksilberchlorid scheidet sich beim Erkalten die angegebene Verbindung in feinen Prismen ab.

Wird die Menge des Asparagins vermehrt, so erhält man beim Erkalten neben den angeführten prismatischen Krystallen grosse Krystalle von reinem Asparagin.

Asparagin-Quecksilberoxyd: 1) $2HgO.C_8H_7N_2O_5\ (+HO?)$. Eine solche basische Verbindung bildet sich, wenn im Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd mit überschüssigem Asparagin erhitzt wird, wobei das Oxyd sich in ein weisses unlösliches Pulver verwandelt, welches, bei 100° C. getrocknet, die angegebene relative Menge von Metalloxyd und Asparagin enthält; ob es noch Wasser enthält, ist nicht mit Bestimmtheit festgestellt.

2) $HgO.C_8H_7N_2O_5$. Quecksilberoxyd löst sich beim Kochen mit in Wasser gelöstem Asparagin; das Filtrat hinterlässt beim Abdampfen eine gummiartige amorphe Masse, welche neben der Verbindung $HgO.C_8H_7N_2O_5$ noch etwas freies Asparagin enthält; die concentrirte Lösung dieser Verbindung wird beim Verdünnen mit Wasser zersetzt, indem sich ein weisser Körper, wahrscheinlich die basische Verbindung, abscheidet. Bei 100° C. getrocknet, färbt sich die gummiartige Masse durch Reduction des Metalloxyds schön grau.

Asparagin-Silberoxyd: $AgO.C_8H_7N_2O_5$. Silberoxyd löst sich in wässerigem Asparagin, und beim Verdampfen des farblosen Filtrats im Dunkeln über Schwefelsäure in luftverdünntem Raume bilden sich pilzartig zusammengehäufte Krystalle von fast schwarzer Farbe, und von der angegebenen Zusammensetzung.

Asparagin mit salpetersaurem Silberoxyd: $C_8H_8N_2O_6 + 2AgO.NO_5$. Beim Verdampfen einer Lösung von 1 Aeq. Asparagin und 2 Aeq. salpetersaurem Silberoxyd bilden sich krystallinische Scheiben aus feinen Nadeln bestehend von der angegebenen Zusammensetzung; die Krystalle nehmen bei 100° C. nicht an Gewicht ab.

Wird auf 1 Aeq. Asparagin 1 Aeq. salpetersaures Silber gelöst, so krystallisirt zuerst reines Asparagin, und dann bilden sich feine Nadeln der vorhergehenden Verbindung.

Asparagin-Zinkoxyd: $ZnO.C_8H_7N_2O_5$. Zinkoxyd löst sich beim Kochen in der wässerigen Lösung von Asparagin, und beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in Krystallblättchen aus, welche lufttrocken die angegebene Zusammensetzung haben und bei 100° C. kaum etwas an Gewicht abnehmen. *Fe.*

Asparaginsäure, Asparagsäure, Asparaminsäure, Asparamsäure, Aspartsäure, *Acide aspartique*, *Ac. asparamique*. Eine stickstoffhaltende organische Säure, (1827) als Zersetzungsproduct des Asparagins von Plisson zuerst dargestellt. Die Zusammensetzung der trockenen Säure ist $C_8H_7NO_8$; in Verbindung mit Basen verliert sie zwei Aequivalente Wasser, und sie muss daher als $2HO.C_8H_5NO_6$ bezeichnet werden. Ihrer Entstehung und ihren wesentlichen Eigenschaften nach lässt sie sich als eine Aminsäure betrachten, und danach wäre sie $HO.C_8H_6NO_7$ (s. S. 382).

Die Asparaginsäure ist nach Plisson noch von Boutron-Char-

lard und Pelouze[1]) untersucht; Liebig[2]) hat zuerst die richtig Zusammensetzung der Säure angegeben; in neuester Zeit hat Pasteur[3] das optische und krystallographische Verhalten derselben und das ihre Salze untersucht; Piria[4]) und Dessaignes[5]) haben unsere Kenntnisse über die Bildung, und die Eigenschaften der Säure und ihrer Verbindungen erweitert.

Die Asparaginsäure muss isomer sein mit der aus äpfelsaurem Aethyloxyd dargestellten Malaminsäure (s. äpfelsaures Aethyloxyd); ob beide aber identisch sind, lässt sich nicht bestimmt entscheiden, da eine Untersuchung der Malaminsäure fehlt; Pasteur nimmt aber an, dass beide verschieden seien.

Die Säure entsteht neben Ammoniak aus dem Asparagin unter Einwirkung von Wasser oder wässerigen Säuren oder Alkalien bei höherer Temperatur, so wie durch Gährung desselben (s. Asparagin S. 370). Sie bildet sich auch, wie Piria zuerst vermuthete und was dann durch Versuche von Dessaignes und von J. Wolff bestätigt ward, aus dem sauren äpfelsauren Ammoniak in ähnlicher Weise wie Oxaminsäure aus saurem oxalsauren Ammoniak. Die Asparaginsäure bildet sich wie aus dem sauren äpfelsauren Ammoniak, so durch Zersetzung des sauren fumarsauren ($NH_4O . C_4HO_3 + HO . C_4HO_3$) und des sauren maleinsauren $\left(\begin{matrix} NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\} . C_8H_2O_6\Big)$ Ammoniaks, welche beiden letzteren isomeren Salze sich von dem Bimalat des Ammoniaks $\left(\begin{matrix} NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\} . C_8H_4O_8\Big)$ nur durch ihren geringeren Wassergehalt unterscheiden (Dessaignes).

Zur Darstellung von Asparaginsäure wird das Asparagin mit Wasser unter Zusatz von Kalilauge gekocht, so lange sich Ammoniak entwickelt, während das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wird; sobald sich kein Ammoniak mehr entwickelt, wird die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, im Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit wenig Wasser ausgewaschen, wobei reine weisse kalifreie Asparaginsäure zurückbleibt (Liebig).

Statt Kalihydrat kann man kaustischen Baryt anwenden; in diesem Falle wird nach vollendeter Zersetzung der Baryt aus der heissen Flüssigkeit durch vorsichtig zugesetzte Schwefelsäure gefällt und di

---

[1]) Démondesir (s. b. Asparagin S. 368).

[2]) Laurent, Compt. rend. par Laur. et Gerh. 1851, p. 177; Rev. scient. [4.] I, p. 26. — Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXIII, p. 113; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 170 u. Bd. LV, S. 61; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 817; 1851, S. 388; 1852, S. 469.

[3]) Pasteur, Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXIV, p. 30; Compt. rend. T. XXXIII, p. 217; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 151 u. Bd. LXXXII, S. 324; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 50; Pharm. Centralbl. 1852, S. 769; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 175, 176 u. 177 u. S. 388 ff.

[4]) Piria, Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXII, p 169; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 415 u. 343; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 71; Pharm. Centralbl. 1848, S. 162; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 81 u. 818.

[5]) Dessaignes, Compt. rend de l'acad. T. XXX, p. 324, T. XXXI, p. 431; Journ. de pharm. [3.] T. XVII, p. 349, T. XVIII, p. 254. — Quesneville, Rev. scient. [4.] T. I, p. 22; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 83; Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 289, LI, S. 247; Pharm. Centralbl. 1850, S. 348 u. 729; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 375, 376, 414; 1851, S. 466 ff.

Digitized by Google

Lösung sogleich filtrirt; beim Erkalten scheidet sich dann die Asparaginsäure in Krystallen ab (Boutron-Charlard und Pelouze).

Das Asparagin kann auch durch Kochen mit Bleioxyd und Wasser zersetzt werden; es bildet sich dann unlösliches asparaginsaures Bleioxyd, welches in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird; darauf wird die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft, mit siedendem Alkohol ausgezogen und filtrirt; die Asparaginsäure scheidet sich beim Erkalten des Filtrats in krystallinischen Blättchen aus.

Auch durch dreistündiges Kochen des Asparagins mit überschüssiger concentrirter Salzsäure bildet sich Asparaginsäure; wird die gekochte Flüssigkeit zur Trockne abgedampft, so bleibt eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Asparaginsäure und Salzsäure, welche in wenig heissem Wasser gelöst und dann zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirt wird; beim Erkalten der heissen Flüssigkeit krystallisirt reine Asparaginsäure (Dessaignes).

Zur Darstellung der Säure aus saurem äpfelsauren Ammoniak wird dieses Salz in einem Oelbade auf 160° bis 200° C. erhitzt, so lange sich Wasser verflüchtigt, wobei zugleich aber auch etwas Ammoniak frei wird; es bleibt hiebei eine röthliche harzartige Masse zurück; dieser Körper enthält keine Asparaginsäure, sondern eine Substanz, welche in Wasser wenig löslich ist, und welche noch weniger Wasserstoff und Sauerstoff, im Verhältniss wie beide Wasser bilden, als die Asparaginsäure enthält. Diese Substanz bleibt reiner zurück, wenn das äpfelsaure Ammoniumoxyd zuerst mit wässerigem Ammoniak befeuchtet und dann erst erhitzt wird (nach Pasteur, s. saures äpfelsaures Ammoniak unter äpfelsaure Salze). Nach dem Auswaschen des gepulverten Rückstandes mit warmem Wasser bleibt ein amorphes röthliches Pulver, welches sich nur wenig in siedendem Wasser, leichter in heisser concentrirter Säure löst, aus welcher Lösung durch Zusatz von Wasser die Substanz unverändert niedergeschlagen wird. Wird sie aber 5 bis 6 Stunden mit einer bedeutenden Menge Salzsäure oder Salpetersäure gekocht, so scheidet sich jetzt auf Zusatz von Wasser nichts mehr ab, indem der unlösliche Körper unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Asparaginsäure übergegangen ist, welche sich mit der Mineralsäure verbunden hat. Diese Lösung wird nun im Wasserbade abgedampft. War Salzsäure angewendet, so scheidet sich die Asparaginsäure in Verbindung mit derselben in meist braun gefärbten Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren mit Hülfe von Kohle vollständig entfärbt werden. Bei Anwendung von Salpetersäure muss die Masse lange im Wasserbade getrocknet werden, um die freie, nicht chemisch gebundene Mineralsäure, welche äusserst hartnäckig anhängt, vollständig auszutreiben, weil sonst die Verbindung nicht krystallisirt, sondern als gummiartige Masse erhalten wird.

Die durch Abdampfen in Krystallen erhaltene Verbindung von Asparaginsäure mit Salzsäure oder Salpetersäure wird in Wasser gelöst, die Hälfte der Lösung mit Ammoniak neutralisirt und dann mit der zweiten Hälfte gemengt, worauf besonders bei Zusatz von etwas Alkohol die Asparaginsäure krystallisirt, während das Ammoniaksalz gelöst bleibt. Man kann auch zur Trennung der Asparagin- und der Mineralsäure die gelöste Verbindung beider mit Kalk neutralisiren, durch Zusatz von Alkohol den asparaginsauren Kalk fällen, und dieses Salz

Digitized by Google

nach dem Auswaschen mit Oxalsäure zerlegen (Dessaignes). (Wolff)[1]).

Die Bildung von Asparaginsäure aus saurem äpfelsauren Ammoniumoxyd erfolgt in gleicher Weise wie die Bildung von Oxaminsäure aus saurem oxalsauren Ammoniumoxyd unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}NH_4O\\HO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_8}_{\text{Saures äpfelsaures Ammoniumoxyd}} - 2\,HO = \underbrace{2\,HO\,.\,C_8H_5NO_6}_{\text{Asparaginsäure.}}$$

Das zweifach-fumarsaure wie das doppelt-maleinsaure Ammoniak geben beim Erhitzen ein Zersetzungsproduct, welches nicht identisch ist mit dem aus dem sauren äpfelsauren Salz dargestellten Körper, aber es geht durch längeres Kochen mit Salzsäure und Salpetersäure wie jener in Asparaginsäure über (Dessaignes).

Die Asparaginsäure, nach den beschriebenen Methoden dargestellt, wird in kleinen weissen Krystallen von Perlmutter- oder Seidenglanz erhalten, oder als Krystallmehl, welches unter dem Mikroskop durchsichtige zugeschärfte vierseitige Säulen zeigt; die Säure ist geruchlos, sie schmeckt schwach säuerlich, hinterher schwach nach Fleischbrühe; sie hat ein specif. Gewicht = 1,87 bei 8° C. und löst sich in 128 Thln. kaltem Wasser (Plisson). Die aus Asparagin oder aus optisch wirksamer Aepfelsäure dargestellte Asparaginsäure ist optisch wirksam, hat ein specif. Gewicht von 1,661, krystallisirt in kleinen undeutlichen glimmerartigen Krystallen, die dem rhombischen System angehören. und welche 364 Thle. Wasser von 11° C. zur Lösung erfordern.

Bei der geringen Löslichkeit der Säure in Wasser ist das Drehungsvermögen der wässerigen Lösungen weniger deutlich als das der in Mineralsäuren oder Basen gelösten Säure; 0,0402 Asparaginsäure in 0,9598 Ammoniak gelöst (1,0230 specif. Gewicht der Lösung), oder 0,0999 Säure in 0,9001 Natron gelöst (specif. Gewicht der Lösung 1,0794) geben — 11°,6 oder — 2°,2 Ablenkung; Lösungen von 0,0509 Asparaginsäure in 9,491 Salzsäure oder 0,1718 Säure in 0,8282 Salpetersäure (specif. Gewicht der Lösungen 1,0892 resp. 1,3303) geben Drehungen von + 27°,6 oder + 38°,8.

Aus dem sauren Ammoniaksalz der unwirksamen Aepfelsäure, so wie der Fumarsäure und Maleinsäure, krystallisirt eine optisch unwirksame Asparaginsäure in äusserst kleinen dicken, oft länglich-linsenförmig erscheinenden Krystallen, die dem monoklinometrischen System angehören ($\infty P : \infty P = 128^{\circ}\,28'$ im klinodiagonalen Durchschnitt, $0P : \infty P = 91^{\circ}\,30'$, $(P\infty) : 0P = 131^{\circ}\,25'$). Die Krystalle zeigen keine hemiedrischen Flächen; sie haben ein specif. Gewicht von 1,663 und lösen sich bei 13,5° C. in 208 Thln. Wasser; diese Säure ist also etwas löslicher als die active Säure, sie bildet leicht übersättigte Lösungen; die freie Säure wie ihre Verbindungen zeigen kein optisches Drehungsvermögen (Pasteur).

Die beiden optisch verschiedenen Asparaginsäuren haben gleiche Zusammensetzung und fast gleiche oder ähnliche chemische Eigenschaften und geben auch Verbindungen von gleicher Zusammensetzung.

Die Asparaginsäure löst sich leichter in heissem Wasser als im

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV. S. 293; Pharm. Centralbl. 1851. S. 241; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, S. 415.

Digitized by Google

kalten, und krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung, die wässerige Lösung röthet Lackmus; in wasserhaltendem Weingeist ist die Säure weniger löslich als in Wasser, in absolutem Alkohol ist sie unlöslich.

Die lufttrockene Asparaginsäure verliert selbst bei 120° C. kein Wasser; bei höherer Temperatur wird sie zersetzt, es bilden sich flüchtige, namentlich ammoniakalische Producte, darunter Cyanammonium, und Kohle bleibt zurück. — Die Asparaginsäure löst sich in Salzsäure leichter als in Wasser, und auch durch längeres Kochen mit dieser Säure wird sie nicht verändert; mit dem zwölffachen Gewicht starker reiner Salpetersäure erwärmt und damit selbst erhitzt und zur Trockne abgedampft, wird nur ein sehr kleiner Theil der organischen Säure zersetzt. Auch durch kalte oder kochende verdünnte Schwefelsäure erleidet sie keine Veränderung, und in der Kälte löst sie sich selbst in Schwefelsäurehydrat ohne Zersetzung; beim Erhitzen damit wird sie unter Entwickelung von schwefliger Säure zerlegt. Beim Lösen in Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, oder beim Behandeln der salpetersauren Lösung mit Stickoxydgas zerlegt sie sich unter Entwickelung von Stickgas und Bildung von Aepfelsäure in ähnlicher Weise wie das Asparagin (s. S. 370); hiebei giebt optisch active Asparaginsäure eine optisch wirksame Aepfelsäure, die optisch unwirksame Asparaginsäure dagegen auch eine inactive Aepfelsäure.

Beim Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat wird die Asparaginsäure erst bei starkem Erhitzen zersetzt; es bildet sich hier unter Entwickelung von Ammoniakgas und Wasserstoff essigsaures und oxalsaures Salz.

Durch Gährung geht die Asparaginsäure in ihren Verbindungen leicht in Bernsteinsäure über (Dessaignes).

Die Asparaginsäure bildet mit verschiedenen Mineralsäuren bestimmte krystallisirbare, aber nicht sehr feste Verbindungen.

Chlorwasserstoff-Asparaginsäure: $C_8 H_7 NO_8 . HCl$. Die beiden optisch verschiedenen Asparaginsäuren lösen sich in Salzsäure, und beim langsamen Verdampfen bis zur Syrupsconsistenz krystallisirt eine Verbindung von der angegebenen Zusammensetzung, deren Eigenschaften etwas abweichend sind nach den optischen Eigenschaften der angewendeten Säure.

Die Verbindung der activen Säure bildet rhombische Prismen von etwa 90°, an welchen zwei gegenüberstehende Kanten abgestumpft sind; an den Enden sind sie durch Flächen eines rhombischen Sphenoids (Tetraëder) begrenzt. Diese Krystalle ziehen an der Luft Feuchtigkeit an und zerfliessen; sie lösen sich leicht in Wasser, bei Anwendung von reinem Wasser unter Abscheidung von etwas Asparaginsäure, welche sich bei Zusatz von etwas Salzsäure wieder löst; diese Lösung zeigt eine Ablenkung des polarisirten Lichtstrahls nach rechts; 0,0555 der Verbindung in 0,9445 Salzsäure haltendem Wasser gelöst (specif. Gewicht der Lösung 1,0274) polarisirt + 24°

Die Verbindung der inactiven Säure hat auch die Zusammensetzung $C_8 H_7 NO_8 . HCl$, die Krystalle gehören dem monoklinometrischen System an; sie sind luftbeständig, bei Sommerwärme werden sie milchig, sie lösen sich in Wasser unter Zersetzung, aber ohne dass die freie unwirksame Asparaginsäure wegen ihrer grösseren Löslichkeit sich abscheidet.

Bei höherer Temperatur zersetzt sich die salzsaure Verbindung

unter Abscheidung von Salzsäure und Wasser, wobei der unlösliche Körper $C_8H_4NO_7$ zurückbleibt, der bei längerem Kochen mit Säure wieder Asparaginsäure giebt (Pasteur, Dessaignes).

Salpetersaure Asparaginsäure bildet sich beim Eindampfen einer Lösung von Asparaginsäure in überschüssiger Salpetersäure; die zurückbleibende gummiartige Masse verliert erst nach längerem Erhitzen im Wasserbade alle freie Säure, und beim Umkrystallisiren aus Wasser wird die reine Verbindung in schönen Krystallen erhalten (Dessaignes).

Schwefelsaure Asparaginsäure: $C_8H_7NO_8 + 2(HO.SO_3)$. Wird zu dem in einer weiten Röhre auf 50° bis 60° C. erwärmten Schwefelsäurehydrat allmälig gepulvertes Asparagin gesetzt, so lange es sich löst, so bilden sich, wenn das Rohr einige Tage verstopft stehen bleibt, grosse zusammengewachsene Prismen, welche auf der Säure schwimmen; nach dem Abtropfen auf einer porösen Platte werden sie mit Alkohol abgewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet.

Asparaginsaure Salze. Die Asparaginsäure ist eine schwache Säure; sie verbindet sich direct mit den reinen Basen und zersetzt auch die doppelt-kohlensauren, sowie die fettsauren Alkalien. Die Säure bildet zwei Reihen Salze; die gewöhnlichen asparaginsauren als neutrale bezeichneten Salze haben vollkommen getrocknet die Zusammensetzung $RO.C_8H_6NO_7$ oder $(RO.HO)C_8H_5NO_6$; sie bildet dann noch basischere Salze, deren Zusammensetzung im wasserfreien Zustande $2RO.C_8H_5NO_6$ ist.

Die neutralen Salze sind fast alle in Wasser löslich; die basischen sind zum Theil darin unlöslich, sie sind aber löslich in Säuren. Die eigentlichen Alkalien bilden nur neutrale Salze; die erdigen Alkalien bilden neutrale und basische Salze, beide sind in Wasser löslich.

Die löslichen basischen Salze reagiren stark alkalisch; Kohlensäure entzieht ihnen das zweite Aequivalent Base, verwandelt sie in neutrale Salze. Doppelsalze der ähnlichen Basen unter sich sind noch nicht dargestellt.

Die löslichen Salze der Asparaginsäure, aber nicht die freie Säure, werden durch die Salze von Bleioxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul und von Silberoxyd gefällt; die löslichen basischen Salze werden von Eisenchlorid niedergeschlagen; die Niederschläge lösen sich leicht in einem Ueberschuss des asparaginsauren Salzes, so wie des anderen Salzes; Nickeloxydul und Zinkoxyd geben lösliche Verbindungen mit Asparaginsäure.

Beim starken Erhitzen werden die Salze zersetzt unter Bildung flüchtiger ammoniakalischer Producte, darunter Cyanammonium; bei den Salzen der Alkalien enthält der kohlige Rückstand Cyanalkalimetall beigemengt.

Asparaginsaures Ammoniumoxyd ist schwierig krystallisirbar; es ist sehr leicht in Wasser löslich; beim Abdampfen der Lösung wird es durch Verlust von Ammoniak sauer.

Asparaginsaurer Baryt: $BaO.HO.C_8H_5NO_6 + 4aq$. Das durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt erhaltene Salz krystallisirt beim Abdampfen in feinen seidenartigen Nadeln, welche bei 160° C. getrocknet das Krystallwasser verloren haben und dann $BaO.HO.C_8H_5NO_6$ sind; das Salz ist in Wasser löslich.

Digitized by Google

Das basische Salz, $2BaO . C_8H_5NO_6 + 6$ aq., wird erhalten durch Versetzen des vorigen Salzes mit Barythydrat; wendet man eine concentrirte Lösung des einbasischen Salzes an, so erstarrt die Flüssigkeit auf Zusatz von Barythydrat zu einer krystallinischen Masse, welche nach Zusatz von Wasser zum Sieden erhitzt, und vor Zutritt von Kohlensäure geschützt, beim Erkalten durchsichtige glänzende prismatische Krystalle absetzt. Die Krystalle verlieren über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet 3 Aeq. Wasser; bei 160° C. getrocknet sind sie wasserfrei.

Asparaginsaures Bleioxyd, $PbO.HO.C_8H_5NO_6$, wird durch Fällen von neutralem asparaginsauren Alkali mit Bleizuckerlösung dargestellt; das niederfallende Salz löst sich in einem Ueberschuss jedes der angewendeten Salze; auch in freier Säure ist es leicht löslich.

$2PbO . C_8H_5NO_6 + HO$ wird durch Fällen des Natronsalzes der optisch activen wie der inactiven Säure mit einer ammoniakalischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd als käsiger amorpher Niederschlag erhalten. Bei Anwendung des unwirksamen Natronsalzes wurden aus der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit nach dem Zusetzen von viel Wasser in einigen Tagen harte warzenförmige Krystalle erhalten, welche nach dem Trocknen bei 100° C. $= 2PbO . C_8H_5NO_6 + HO$ sind, also 1 HO mehr enthalten, als sonst die basischen Salze der Asparaginsäure.

Asparaginsaures und salpetersaures Bleioxyd: $PbO.HO. C_8H_5NO_6 + PbO . NO_5$. Dieses Doppelsalz ward einmal erhalten, als die durch Kochen des Asparagins mit Salpetersäure erhaltene saure Flüssigkeit unmittelbar mit Ammoniak neutralisirt und dann mit essigsaurem Bleioxyd gefällt ward. Der Anfangs entstandene Niederschlag löste sich beim gelinden Erwärmen wieder auf, und beim Stehen der Lösung schieden sich die Krystalle des Doppelsalzes in glänzenden weissen Nadeln vom Ansehen des ameisensauren Bleioxyds ab. Das Doppelsalz ist in kaltem Wasser wenig löslich, durch Kochen damit wird es zersetzt; in einem trockenen Luftstrom auf 150° C. erwärmt, verändert es sich nicht; stärker erhitzt zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung. Das Doppelsalz ward nur einmal von Piria erhalten; bei wiederholten Versuchen konnte er es nicht wieder darstellen; wahrscheinlich hängt seine Bildung von den Mengungsverhältnissen der beiden Salze wie von der Concentration der Lösung ab.

Asparaginsaures Eisenoxyd. Neutrales asparaginsaures Alkali wird bei Zusatz von Eisenchlorid roth, ohne dass die Flüssigkeit sich trübt; bei Anwendung von basischem Salz entsteht durch Eisenchlorid ein brauner Niederschlag, der sich aber leicht in einem Ueberschuss des Eisenchlorids wie des asparaginsauren Salzes löst.

Asparaginsaures Kali: $KO.HO.C_8H_5NO_6$. Das Salz wird erhalten, indem man die concentrirte Lösung der Asparaginsäure in Kali mit Alkohol fällt; es scheidet sich dann als eine zähe Masse aus, welche, mit Alkohol abgewaschen, nach dem Trocknen die angegebene Zusammensetzung hat, auch selbst wenn die Lösung auf 1 Aeq. Asparaginsäure mehr als 1 Aeq. Kali enthielt. Das Salz zerfliesst an der Luft; es ist sehr leicht löslich und giebt eine süssliche, schwach nach Fleischbrühe schmeckende Lösung, welche beim Abdampfen wohl Krystalle giebt, die sich aber von der dickflüssigen Mutterlauge nicht trennen lassen.

Digitized by Google

Asparaginsaurer Kalk, neutrales Salz: $CaO.HO.C_8H_5NO_6 + aq.$, bildet sich beim Lösen von kohlensaurem Kalk in wässeriger Asparaginsäure, und bleibt beim Abdampfen als gummiartige Masse zurück, die über 100° C. getrocknet hart und spröde wird.

Basisches Kalksalz: $2CaO.C_8H_5NO_6 + 10aq.$, bildet sich durch Auflösen von Kalk in dem neutralen Salz; beim Verdunsten des Filtrats über gebrannten Kalk scheidet es sich in prismatischen Krystallen ab. Das Salz ist löslich in Wasser; seine Lösung reagirt stark alkalisch. Die lufttrockenen Krystalle haben die angegebene Zusammensetzung, sie verlieren schon im luftleeren Raum einen Theil des Krystallwassers; bei 100° C. getrocknet sind sie wasserfrei.

Ein Doppelsalz von Asparaginsäure mit Baryt und Kalk konnte nicht dargestellt werden.

Asparaginsaures Kupferoxyd. Ein **neutrales Salz** ist im trockenen Zustande nicht bekannt; wird das basische Salz in freier Asparaginsäure gelöst, oder wird das neutrale Barytsalz mit schwefelsaurem Kupferoxyd gefällt, so bildet sich eine dunkelviolette Flüssigkeit, welche wahrscheinlich das neutrale Salz in Lösung enthält, das aber bis jetzt nicht abgeschieden ist.

Basisch-asparaginsaures Kupferoxyd, $2CuO.C_8H_5NO_6 + 10aq.$, entsteht, wenn ein lösliches asparaginsaures Alkali mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt wird; es scheidet sich beim Erkalten in blass himmelblauen seidenglänzenden Nadeln ab; ward neutraler asparaginsaurer Baryt mit schwefelsaurem Kupferoxyd gefällt, so ist die überstehende Flüssigkeit nach dem Abscheiden des basischen Salzes durch freie Schwefelsäure stark sauer. Das Salz ist nach dem Trocknen bei 160° C. wasserfrei; es löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser; die Lösung schmeckt zusammenziehend metallisch. Das asparaginsaure Kupferoxyd löst sich sehr leicht in asparaginsaurem Natron; beim Mischen von gleichen Aequivalenten asparaginsaurem Natron mit schwefelsaurem Kupferoxyd scheidet sich daher das Kupfersalz nicht vollständig aus; und bei Anwendung von überschüssigem asparaginsauren Natron bildet sich eine dunkelblaue Lösung, aus welcher sich auch beim Erkalten kein Kupfersalz abscheidet.

Asparaginsaure Magnesia, neutrales Salz: $MgO.HO.C_8H_5NO_6 + HO$. Mit Magnesia erhitzte wässerige Asparaginsäure hinterlässt beim Abdampfen eine gummiartige Masse, welche leicht in Wasser löslich ist und sich auch in schwachem, aber nicht in starkem Weingeist löst.

Basisches Magnesiasalz, $2MgO.C_8H_5NO_6 + 2aq.$, bildet sich beim Kochen des vorhergehenden Salzes mit überschüssiger Magnesia, und bleibt beim Abdampfen des Filtrats als eine gummiartige, scharf schmeckende Substanz zurück.

Wittstock giebt an, dass bei der Darstellung von Asparagin aus der Eibischwurzel aus der weingeistigen Mutterlauge nach Abscheidung des Asparagins eine Verbindung von Asparaginsäure mit Magnesia sich als ein gelblichweisses Pulver abgeschieden habe, welches beim Umkrystallisiren aus Wasser in Krystallrinden erhalten ward; das Salz soll in 16 Theilen kochenden Wassers sich lösen, und die Lösung neutral sein. Die Zusammensetzung des Salzes ist nicht ermittelt.

Asparaginsaures Natron, neutrales Salz: $NaO.HO.C_8H_5NO_6 + 2aq.$ Die beiden optisch verschiedenen Säuren geben etwas ver-

Digitized by Google

schiedene Salze. Das Salz der activen Säure krystallisirt in Nadeln des rhombischen Systems $\infty P \cdot \frac{P}{2}$; die Flächen ∞P sind stark gestreift; die hemiëdrischen Flächen stossen unter Winkeln von 106° zusammen. 100 Thle. Wasser von 12° C. lösen 89,2 Salz.

Das Natronsalz der unwirksamen Säure bildet monoklinometrische Krystalle, die häufig zu Zwillingskrystallen zusammengewachsen sind; 100 Thle. Wasser lösen bei 12,5° C. von diesem Salz 83,8 Thle. (Pasteur).

Das Salz verliert bei 150° C. 2 Aeq. Wasser; bis 170° C. erhitzt, fängt es an, sich unter Entwickelung von Ammoniak zu zersetzen.

Wird die Asparaginsäure mit 2 Aeq. Natron versetzt, so bildet sich eine nicht krystallisirbare Masse.

Ein Doppelsalz von Kali und Natron scheint nicht zu existiren; aus einem Gemenge beider Salze krystallisirt reines Natronsalz, frei von Kali.

Asparaginsaures Nickeloxydul bleibt beim Abdampfen als ein grünes amorphes Salz zurück; es ist leicht in Wasser löslich.

Asparaginsaures Quecksilberoxyd, basisches: $2HgO \cdot C_8H_5NO_6 + aq.$ Quecksilberchlorid wird durch gelöstes asparaginsaures Kali oder Natron weiss gefällt und ist im Ueberschuss eines der Salze leicht löslich. Das Salz wird rein dargestellt durch Sieden von gelöster Asparaginsäure mit Quecksilberoxyd; es ist ein weisses Pulver, welches bei 100° C. kein Wasser verliert.

Asparaginsaures Quecksilberoxydul wird durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit asparaginsaurem Kali oder Kalk dargestellt; es ist ein weisser im Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag.

Asparaginsaures Silberoxyd, neutrales Salz: $AgO \cdot HO \cdot C_8H_5NO_6$. Es bildet sich beim Lösen von Silberoxyd in wässeriger Asparaginsäure, Filtriren der Flüssigkeit durch Asbest und Eindampfen des Filtrats im Wasserbade. Dasselbe Salz wird auch zuweilen aus der Mutterlauge des nachstehenden Salzes in gelblichen Krystallen erhalten.

Das basische Silbersalz, $2AgO \cdot C_8H_5NO_6$, wird als weisser Niederschlag erhalten beim Fällen von gelöstem asparaginsauren Alkali mit salpetersaurem Silberoxyd, wobei ein Ueberschuss jedes der Salze vermieden werden muss, weil der Niederschlag dadurch wieder gelöst wird.

Die wirksamen wie die unwirksamen Säuren geben dieselben Niederschläge; aus der von diesen abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim längeren Stehen noch basisches Silbersalz in kugelförmigen Krystallen aus. Der Niederschlag wie die Krystalle sind im lufttrockenen Zustande $2AgO \cdot C_8H_5NO_6 + aq.$; bei 100° C. geht 1 Aeq. Wasser fort.

Wird eine Lösung von Asparaginsäure mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, so giebt die Lösung auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, der beim Umrühren leicht wieder verschwindet; beim Stehen der Lösung scheiden sich nach 24 Stunden weisse undurchsichtige schwere Krystalle des basischen Salzes aus, welche sich am Licht leicht schwärzen (Dessaignes).

Asparaginsaures Zinkoxyd ist eine weisse undurchsichtige

Digitized by Google

Masse, welche im Wasser löslich ist, aber an der Luft nicht zerfliesst; die Lösung schmeckt nach Fleischbrühe, dabei aber auch zusammenziehend.

Die Zusammensetzung des Asparagins und der Asparaginsäure.

Piria gelang es, das Asparagin und die Asparaginsäure durch Einwirkung von Untersalpetersäure zu zersetzen, wobei eine Säure erhalten wird, welche die Zusammensetzung der Aepfelsäure hat, und deren Bleisalz auch unzweifelhaft alle Eigenschaften des äpfelsauren Bleioxyds besitzt. Danach glaubte er, die genannten Körper als das Amid und die Aminsäure der Aepfelsäure ($2 HO . C_8 H_4 O_8$) bezeichnen zu dürfen, da Asparagin und Asparaginsäure ihrer Zusammensetzung nach zu dieser Säure in derselben Beziehung stehen, wie Oxamid und Oxaminsäure zu Oxalsäure, oder wie Carbamid und Carbaminsäure zu Kohlensäure, die beiden letzten Säuren auch als zweibasisch angenommen. Wird das Hydratwasser zu der Verbindung selbst gerechnet, so ist die empirische Zusammensetzung:

Neutrales äpfelsaures Ammoniumoxyd	$C_8 H_{12} N_2 O_{10}$
Asparagin	$C_8 H_8 N_2 O_6$
Saures äpfelsaures Ammoniumoxyd . .	$C_8 H_9 N O_{10}$
Asparaginsäure	$C_8 H_7 N O_8$
Neutrales oxalsaures Ammoniumoxyd	$C_4 H_8 N_2 O_8$
Oxamid	$C_4 H_4 N_2 O_4$
Saures oxalsaures Ammoniumoxyd . .	$C_4 H_5 N O_8$
Oxaminsäure	$C_4 H_3 N O_6$
Neutrales kohlensaures Ammoniumoxyd	$C_2 H_8 N_2 O_6$
Carbamid	$C_2 H_4 N_2 O_2$
Saures kohlensaures Ammoniumoxyd .	$C_2 H_5 N O_6$
Carbaminsäure	$C_2 H_3 N O_4$

Enthalten Asparagin und Asparaginsäure wirklich Aepfelsäure, wie Oxamid und Oxaminsäure Oxalsäure, u. s. w., so müssen natürlich bei passender Behandlung von Aepfelsäure auch die entsprechenden Producte entstehen. Pasteur, Dessaignes und Wolff haben nun durch Zersetzung von saurem äpfelsauren Ammoniak (s. Bd. I, S. 182) ein Product erhalten, welches nicht Asparaginsäure enthält, beim anhaltenden Kochen mit Säure jedoch Asparaginsäure giebt; auf dem gleichen Wege kann diese Säure aber auch durch Zersetzung von Maleinsäure oder Fumarsäure erhalten werden, und der bei der trockenen Destillation sich bildende Körper lässt sich daher sowohl von der Maleinsäure oder Fumarsäure als von der Aepfelsäure ableiten (s. S. 375). Andererseits ist das aus äpfelsaurem Aethyloxyd erhaltene Malamid so wie die Malaminsäure verschieden von Asparagin und Asparaginsäure (Pasteur). Danach können wir diese Körper bis jetzt nicht als das Amid und die Aminsäure der Aepfelsäure bezeichnen; ob sie in einer solchen Beziehung zu der verwandten Maleinsäure oder Fumarsäure oder zu einer anderen ähnlichen Säure stehen, welche sich unter gewissen Umständen in Aepfelsäure umwandeln kann, müssen nähere Untersuchungen entscheiden. Auch die Beziehungen zwischen Asparagin und Asparaginsäure sind zum Theil abweichend, so weit sie bekannt sind, von dem Verhalten, wie sie Oxamid und Oxaminsäure zeigen. Beide letztere

Digitized by Google

Körper geben beim Kochen mit Alkalien und Säuren Oxalsäure, und zwar, soviel angegeben, ohne dass das Oxamid [1]) hierbei zuerst Oxaminsäure bildet. Das Asparagin giebt beim Kochen mit Säuren oder Alkalien Ammoniak und Asparaginsäure; ob die letztere bei sehr lange fortgesetzter gleicher Behandlung, vielleicht beim Erhitzen unter verstärktem Druck, sich noch weiter zerlegt, ist nicht angegeben; Aepfelsäure oder überhaupt eine stickstofffreie Säure ist weder aus Asparagin noch aus Asparaginsäure auf diese Weise dargestellt. Das Asparagin zerfällt in Asparaginsäure und Ammoniak, wie das Oxamid in Oxalsäure und Ammoniak. Aus dieser Zerlegung kann man schliessen, dass das erste Aequivalent des Stickstoffs des Asparagins inniger gebunden ist, als das zweite Aequivalent. Der Zusammensetzung und dem Verhalten bei der Umwandlung in Asparaginsäure nach kann man das Asparagin als das Amid der Asparaginsäure ansehen $\left.\begin{matrix} C_8H_6NO_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$; es enthält die Elemente des einbasisch-asparaginsauren Ammoniumoxyds (das freilich für sich noch nicht rein dargestellt ist), minus $2\,HO$: ($NH_4O \,.\, C_8H_6NO_7 = C_8H_8N_2O_6 + 2\,HO$). Das bei 100° C. getrocknete Asparagin ist $C_8H_8N_2O_6$. Das Asparagin kann aber seiner Zusammensetzung nach auch als ein primäres Diamid $\left.\begin{matrix} C_8H_4O_6 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$ oder als ein secundäres Diamid angesehen werden: $\left.\begin{matrix} C_4H_6O_2 \\ C_4O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$. Die Asparaginsäure wäre als einbasische Säure vielleicht $\left.\begin{matrix} N\,.\,C_4H_6O_2\,.\,C_4O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$; danach würden die zweibasischen Salze nicht in diese Formel passen; als zweibasische Säure kann sie sein $= \left.\begin{matrix} NH\,.\,C_4H_4\,.\,C_4O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$. Durch die bisherigen Untersuchungen ist nun weder die wahre Constitution des Asparagins noch der Asparaginsäure ermittelt.

Der Zusammenhang zwischen Asparagin, Asparaginsäure, Bernsteinsäure und Aepfelsäure zeigt sich auch in der empirischen Zusammensetzung:

Bernsteinsäure . .	$2\,HO$	$.\ C_8H_4O_6$	
Aepfelsäure . . .	$2\,HO$	$.\ C_8H_4O_8$	
Trockenes Asparagin		$C_8H_4O_6$	$.\ H_4N_2$
Asparaginsäure . .	$2\,HO$	$.\ C_8H_3O_6$	$.\ H_2N.$

Alle diese Körper geben bei der Oxydation durch Kalihydrat als Endproducte Essigsäure und Oxalsäure, und man kann daher, nach Kolbe, die rationelle Formel folgendermaassen annehmen:

Bernsteinsäure $\quad 2\,HO \left\{\begin{matrix} C_4H_4\,.\,C_2O_3 \\ C_2O_3. \end{matrix}\right.$

Aepfelsäure $\quad 2\,HO \left\{\begin{matrix} C_4H_4O_2\,.\,C_2O_3 \\ C_2O_3. \end{matrix}\right.$

Asparagin $\quad \left(C_4H_4O_2\,.\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right);\ \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Asparaginsäure $\quad HO.\left(C_4H_4O_2\,.\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right);\ C_2O_3.$

---

[1]) Wird Oxamid ($C_4H_4N_2O_4$) mit höchstens 1 Aeq. kaustischem Natron erwärmt so bildet sich neben Ammoniak (NH_3) oxaminsaures Natron ($NaO\,.\,C_4H_2NO_6$) (Fehling).

Digitized by Google

Diesen Formeln liegt der Gedanke zu Grunde, dass die Bernsteinsäure wie die Aepfelsäure zweibasische Säuren seien und aus 2 Aeq. Oxalsäure bestehen, deren eines an den Paarling C_4H_4 (in der Bernsteinsäure) oder $C_4H_4O_2$ (in der Aepfelsäure) gebunden ist. Die Asparaginsäure ist demnach eine Oxaminsäure, $HO.\left(\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\Big\} N\right); C_2O_3$, in welche der Atomcomplex $C_4H_4O_2$ als Paarling von Oxamid mit übergegangen ist, während das Asparagin als eine Doppelverbindung von demselben gepaarten Oxamid mit reinem Oxamid $\left(\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\Big\} N\right)$ betrachtet werden kann.

Dieser Betrachtungsweise gemäss sollte die Asparaginsäure eine einbasische Säure sein, und diese Säure wie auch das Asparagin sollten im hypothetisch-wasserfreien Zustande 1 Aeq. Wasser mehr enthalten, als die erste im Silbersalz, das letzte im Asparagin-Kupferoxyd enthält. Man könnte nun annehmen, dass bei der Bildung der genannten Verbindungen 1 Aeq. Wasserstoff vom Amid des bei den letzteren Verbindungen gemeinschaftlichen Gliedes $\left(C_4H_4O_2.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\Big\} N\right)$ durch 1 Aeq jener Metalle vertreten würde, und dass demnach das Asparagin-Kupferoxyd die rationelle Formel hätte: $\left(C_4H_4O_2.\begin{matrix}C_2O_2\\Cu\\H\end{matrix}\Bigg\} N\right); \begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\Big\} N$.

Das basisch-asparaginsaure Silberoxyd wäre dann:

$AgO.\left(C_4H_4O_2.\begin{matrix}C_2O_2\\Ag\\H\end{matrix}\Bigg\} N\right); C_2O_3$. Diese Annahme mag gewagt erscheinen, es ist aber in neuester Zeit hinreichend dargethan, dass Wasserstoffäquivalente des Amids durch andere Radicale vertreten werden können (Kolbe).

Da allerdings in der Regel zweibasische Säuren einbasische Aminsäuren bilden, so hat die Ansicht, dass die Asparaginsäure (als Aminsäure der zweibasischen Aepfelsäure) einbasisch sei, Manches für sich. Laurent nimmt dies an, und bezeichnet die mit dieser Ansicht nicht in Einstimmung zu bringenden zweibasischen Salze als basische; diese zweibasischen Salze sind nun aber nicht in dem Sinne basisch, wie z. B. die basisch-essigsauren Salze, da hier das zweite Aequivalent Metalloxyd so gut wie das erste je 1 Aeq. Wasser eliminirt hat, während ja bei den gewöhnlichen basischen Salzen das Metalloxyd sich direct mit dem neutralen Salz vereinigt, ohne dass Wasser abgeschieden wird. Laurent's Annahme giebt daher nur das Factum an, aber durchaus keine Erklärung des von den sonstigen einbasischen Säuren abweichenden Verhaltens der Asparaginsäure.

Will man die Asparaginsäure als einbasisch ($HO.C_8H_6NO_7$) bezeichnen, so muss man Kolbe's Ansicht folgen, und annehmen, dass nur das erste Aequivalent Metalloxyd sich mit der Säure unter Abscheidung von Wasser verbinde, und das zweite Aequivalent Metall in die Verbindung an die Stelle von Wasserstoff trete. Oder man muss annehmen dass die getrockneten Verbindungen des Asparagins mit Metalloxyd ($RO.C_8H_7N_2O_5$), so wie die getrockneten zweibasischen asparaginsauren Salze ($2RO.C_8H_5NO_6$) nicht mehr unverändertes Asparagin oder Asparaginsäure enthalten, sondern veränderte organische Substanzen, aus

Digitized by Google

welchen bei der Zerlegung der Verbindungen unter Aufnahme der Elemente des Wassers wieder Asparagin oder Asparaginsäure regenerirt wird, ähnlich wie man in dem bei 200° C. getrockneten weinsauren Antimonoxyd-Kali oder Antimonoxyd-Silberoxyd eine veränderte Weinsäure annehmen kann, und wie Berzelius auch im trockenen citronsauren Silberoxyd ($3\,AgO\,.\,C_{12}H_5O_{11}$) ein Gemenge von Citronsäure und Aconitsäure annimmt, welche letztere Säure bei der Zerlegung des Salzes unter Aufnahme der Elemente des Wassers erst wieder in Citronsäure umgewandelt wird, und so wie auch die Tartralsäure u. s. w. unter Aufnahme von Wasser leicht wieder in Weinsäure übergehen.

Wenn wir daher einfach bei den Thatsachen stehen bleiben wollen, so müssen wir einstweilen das bei 100° C. getrocknete Asparagin al $HO\,.\,C_8H_7N_2O_5$ und die Asparaginsäure als $2\,HO\,.\,C_8H_5NO_6$ bezeichnen, in welchen Formeln dann an die Stelle von je 1 HO je 1 Aeq. Metalloxyd treten kann. Weiteren Forschungen muss es vorbehalten bleiben, uns über die rationellen Formeln der Verbindungen bestimmter als bis jetzt geschehen aufzuklären. *Fe.*

Asparaginsaure Salze s. **Asparaginsäure** S. 378.

Asparamid, syn. **Asparagin.**

Asparamidsäure, syn. **Asparaginsäure.**

Asparagolith, Spargelstein, nannte man früher den spargelgrünen Apatit. *Th. S.*

Asparagus officinalis. Herapath[1]) hat die Asche der wilden wie der cultivirten Spargelpflanze, und die Asche der essbaren Sprossen der letzteren untersucht; 100 Thle. der frischen wilden Spargelpflanze gaben 2,42 Proc., 100 der getrockneten Pflanze 6,07 Proc. Asche. Die cultivirte Pflanze gab frisch 1,53 und getrocknet 6,07 Proc. Asche; die essbaren Sprossen gaben 0,81 und 11,24 Proc. Asche.

Bestandtheile der Asche.

	Wilde Pflanzen.	Cultivirte Pflanz.	Cultivirte Sprossen.
Kohlensäure	4,86	14,27	4,01
Schwefelsäure	7,77	3,56	31,08
Phosphorsäure	Spuren	2,10	
Kali	15,81	32,74	32,63
Natron	2,72	—	
Chlornatrium	20,51	Spur.	10,06
Chlorkalium	—	13,06	
lensaurer Kalk	21,43	14,61	6,96
lensaure Magnesia	2,62	—	—
sch phosphorsaurer Kalk	21,67	16,21	14,05
as. phosphors. Eisenoxyd	1,70	0,46	0,21
Kieselsäure	0,85	2,97	1,00
Schwefelsaurer Kalk	Spuren	Spuren	Spuren
Basisch-phosphors. Magnesia	Spuren	Spuren	Spuren.

Fe.

[1]) Chem. Soc. Qu. Journ. Bd. II, S. 4; Pharm. Centralbl. 1849, S. 666; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 381.

Digitized by Google

Aspartsäure s. **Asparaginsäure.**

Aspasiolith (von *ἀσπαξιος*, willkommen, und *λίθος*, Stein nennt Scheerer ein Mineral, welches in Bezug auf den Gehalt a Kieselsäure und Thonerde eine ähnliche Zusammensetzung wie der Co dierit hat; dagegen enthält es weniger Magnesia und mehr Wasser Scheerer nimmt daher an, das Wasser sei hier als isomorpher Körpe an die Stelle von Magnesia getreten, und zwar seien an die Stell von 1 Aeq. RO 3 Aeq. HO als polymer isomorph getreten (s. d. Ar Isomorphismus, polymerer, 1ste Aufl. Bd. III, S. 172). Ander Mineralogen betrachten den Aspasiolith als eine Umwandlungs-Pseudo morphose des Cordierits (s. d. Art.).

Aspertannsäure[1]) (aus *Asperula* und *Tannin* gebildet) nen Schwarz eine zu den Gerbsäuren von ihm gezählte Säure, welche er i dem Kraut von *Asperula odorata* gefunden hat. Die Formel der Säur ist nach ihm $HO . C_{14}H_8O_8$; nach Rochleder's[2]) Ansicht, die abe noch der Bestätigung bedarf, wäre die rationelle Formel $HO . \left.\begin{matrix} C_{12}H_6 \\ C_2\ H_2 \end{matrix}\right\} O$ Laurent[3]) nimmt an, dass die Säure die Elemente von Kohlenhydra und Rubichlorsäure minus Wasser enthalte, und ihre Formel $C_{40}H_{26}O_2$ $= (C_{12}H_{12}O_{12} + 2 . C_{14}H_{10}O_{10}$ minus $6 HO)$ sei; (nach Laurent ist di Rubichlorsäure $= C_{14}H_{10}O_{10}$, nach Rochleder $= C_{14}H_8O_9$); hiefü fehlt nun freilich alle experimentelle Begründung, denn es ist der Zucke noch nicht nachgewiesen unter den Zersetzungsproducten der Asper tannsäure, die überhaupt unvollständig untersucht und vielleicht auc noch nicht ganz rein dargestellt ist.

Zur Abscheidung der Aspertannsäure soll, nach Schwarz, da wässerige Decoct des Krautes von *Asperula odorata* mit neutralem es sigsauren Blei gefällt, der grüne Niederschlag nach dem Auswasche in Essigsäure gelöst, und dann zuerst mit wenig basisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt werden; die von dem hiebei erhaltenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit scheidet nun beim vollständigen Ausfällen mi Bleiessig gelbes Bleisalz ab, das, nach Schwarz, reines aspertannsau res Bleioxyd ist.

Eine ähnliche Verbindung kann aus dem in Wasser lösliche Theil des weingeistigen Extracts von Asperula erhalten werden, wen die wässerige Flüssigkeit mit Bleizucker ausgefällt und der ausgewa schene Niederschlag mit verdünnter Essigsäure behandelt wird. Die saur Lösung wird von dem ungelösten Theil abfiltrirt, und dann fractionir mit absolutem Alkohol ausgefällt; der zuerst entstehende grüne Nieder schlag wird als unrein beseitigt; der später entstehende gelbe Nieder schlag ist reines aspertannsaures Bleioxyd, er wird mit Alkohol ausgewa schen und getrocknet.

Um aus den Bleiniederschlägen die Säure abzuscheiden, vertheil man dieselben in Wasser und zersetzt mit Schwefelwasserstoff; das Fil trat wird in einer Retorte in einem Strom von Kohlensäure abgedampf

---

[1]) Bericht d. Wien. Akad. d. Wissenschaften, April 1851. Bd. VI, S. 446 Pharm. Centralbl. 1851, S. 929; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV. S. 398; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 333. — [2]) Bericht d. Wien. Akadem. Bd. VIII, S. 64; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 103; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd LXXXIII, S. 64. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVI, p. 330.

Digitized by Google

und der dabei bleibende schwach bräunlichgelbe Rückstand bei 100° C. getrocknet. Die amorphe Masse schmeckt säuerlich zusammenziehend; sie ist geruchlos, sehr hygroskopisch, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Die Aspertannsäure färbt Eisenoxydsalze grün, sie fällt aber weder Leim oder Eiweiss, noch Brechweinsteinlösung, sie hat also nicht die Eigenschaften einer eigentlichen Gerbsäure. Die wässerige Lösung wird durch Kupferoxydsalz gefällt; neutrales wie basisch-essigsaures Bleioxyd giebt gelbe Niederschläge von sehr wechselnder Zusammensetzung; Schwarz hat solche erhalten, welche auf 36 Aeq. Kohlenstoff 6 oder 9 Aeq. Bleioxyd enthielten, verbunden mit verschiedenen Mengen Wasser; aus solchen Verbindungen lässt sich das Atomgewicht einer Säure natürlich auch nicht mit annähernder Sicherheit ableiten.

Die Aspertannsäure zieht begierig Feuchtigkeit und Sauerstoff aus der Luft an, besonders schnell bei Gegenwart von Alkalien, wobei sie sich dunkelbraun färbt; das Filtrat nach der Neutralisation durch Säure mit Bleizuckerlösung versetzt und von dem Niederschlag getrennt, gab mit Bleiessig einen nach dem Trocknen röthlichgrauen Niederschlag, der im Wasser ziemlich leicht löslich ist; seine Zusammensetzung berechnet Schwarz zu $18 PbO + C_{36} H_{20} O_{26}$; aus seinen Zahlen lässt sich aber eben so gut die Formel $21 PbO + C_{42} H_{21} O_{29}$ und wohl noch manche andere berechnen; ein Beweis, dass, wie er meint, $C_2 H_2$ ausgetreten und daher die erstere Formel die richtigere sei, ist deshalb durch die Zusammensetzung nicht gegeben.

Mit kohlensaurem Kupferoxyd gelinde erwärmt, bildet die Aspertannsäure eine grüne Lösung, aus welcher absoluter Alkohol ein grünes Kupfersalz fällt, welches, nach Schwarz, Kupferoxydul enthält, ob dann alles Kupfer als Oxydul vorhanden sei, ist nicht angegeben, eben so fehlt der Nachweis, dass überhaupt Oxydul vorhanden ist, danach muss die Richtigkeit der Formel für die mit dem Kupfer verbundene organische Substanz $= C_{14} H_{12} O_{15}$, einstweilen dahin gestellt bleiben.

Aus salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich bei Zusatz von Aspertannsäure das Silber metallisch ab.

Bei fortgesetztem Kochen von Aspertannsäure mit verdünnter Schwefelsäure, bis die Lösung Eisenchlorid nicht mehr grün färbt, bildet sich eine Säure, welche sich abscheiden lässt durch fractionirte Fällung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, wodurch zuerst die Schwefelsäure gefällt wird. Der lichtgelbe mit Alkohol ausgewaschene und getrocknete Niederschlag hat eine der Formel $9 PbO + C_{60} H_{21} O_{21}$ entsprechende Zusammensetzung. Wenn darin das Metalloxyd durch gleiche Aequivalente Wasser ersetzbar angenommen wird, so wäre der organische Körper $C_{12} H_6 O_6$, dessen Bildung aus der Aspertannsäure, $C_{14} H_8 O_8$, sich durch das Austreten von $C_2 H_2 O_2$ erklären würde; die Bildung von Zucker neben der neuen Säure konnte nicht nachgewiesen werden, auch Essigsäure ist nicht bemerkt. *Fe.*

Asperula odorata. L.[1]) Waldmeister. Das Kraut dieser Pflanze enthält Cumarin. Aspertannsäure, Rubichlorsäure, Citronsäure und wahrscheinlich Catechin.

Asphalt, Erdpech, Bergpech, Bergtheer, Judenpech,

[1]) Literatur: s. bei Aspertannsäure.

Digitized by Google

schwarzes Erdharz, *Bitume solide*, *Goudron minéral*, *compac Bitumen*, *asphalt*, *mineral pitch*, ist ein brauner bis sammetschwarzer äusserlich gewissen Anthraciten ähnlicher, bei gewöhnlicher Temperatu fester harzartiger Körper von muschlichem Bruch und einem Strich, de gewöhnlich etwas heller ist als die Bruchfläche, worauf man ihn hervor bringt. Derselbe ist undurchsichtig, hat einen bituminösen, nach dem Rei ben stärker hervortretenden Geruch und ein specifisches Gewicht von bis 1,68; löst sich theilweise in Weingeist, leichter in fetten und ätheri schen Oelen; auch reine und kohlensaure Alkalien lösen ihn. Bei un gefähr 100° C. schmilzt er, entzündet sich leicht und verbrennt mit leb hafter, aber stark russender Flamme. Der trockenen Destillation unter worfen, giebt er wenig ammoniakhaltiges Wasser, ein eigenthümliche brenzliches Oel und einen kohligen Rückstand, dem je nach dem Grade de Reinheit mehr oder weniger unverbrennliche Bestandtheile beigemeng sind. Man bezeichnet nämlich sehr oft mit dem Namen „Asphalt" bitumi nöse Massen, die nichts anderes sind als Gestein, das mit dem Erdharz star imprägnirt ist, Substanzen, welche die Techniker Rohasphalt, die Minera logen erdigen Asphalt nennen. Der eigentliche Asphalt findet sich ziem lich häufig. Bekannte Fundorte sind: das todte Meer, in dessen Bett er i flüssigem Zustande aus der Erde quellen und auf dessen Oberfläche er sic zu Klumpen zusammenballen soll, die, ans Ufer geworfen, von den Be wohnern gesammelt und in Handel gebracht werden. Auf Trinidad fin det sich ein See, der sogenannte Asphaltsee, in welchem das Erdhar eine zum Theil starre, theils aber noch weiche Bank bilden soll. Weit findet er sich in Südamerika, auf Cuba in Westindien u. a. a. O. Nam hafte Fundorte in Europa, von welchen aus Asphalt in den Handel ge bracht wird, sind: Pyrimont bei Seyssel am Ufer der Rhone im Depart ment de l'Ain, wo der Asphalt ein Lager von 2500′ Länge und 80 Breite bilden soll, aus dem jährlich etwa 30000 Centner gefördert un dem Handel übergeben werden. Im Val de Travers im Canton Neuer burg in der Schweiz, findet sich der zur Kreideformation gehörend Neocomienkalk sehr stark mit Asphalt durchdrungen, er wird durc Sprengen mit Pulver gebrochen und dient unter dem Namen Rohaspha ohne weiteres zu gewissen baulichen Verwendungen. Bei Bastennes un Dax im Departement des-Landes findet sich ein mit Bitumen innig im prägnirter Kieselsand; in Bechelbrunn und Lobsann, im Departement de Niederrheins, kommt neben einem mit Bitumen durchtränkten eise schüssigen tertiären Sandstein eine klebrige Masse vor, mehr berg theerartig als ein eigentlicher Asphalt, die im Handel „graisse de Stras bourg" heisst. Bei Limmer im Königreich Hannover finden sich Asphal gruben, die ausgebeutet werden. Endlich werden einige andere Fun orte in Frankreich (Pont du Chateau), in Italien, Dalmatien, Grieche land, den ionischen Inseln und Schweden genannt, die aber sämmtlic nicht so viel in den Verkehr bringen, dass die Producte eine technisc Bedeutung hätten. Boussingault berichtet noch von bedeutenden A phaltlagern bei Mendez am Ufer des Rio grande de la Magdalena, vo Coxitambo bei Cuenco in Peru und von bedeutenden Erdtheerergüsse zu Pagta an der peruanischen Küste. Viel reiner Asphalt soll vo Cuba in den Handel kommen.

Die chemische Untersuchung der Erdharze ist in drei verschied nen Richtungen vorgenommen worden: Man bestimmte die Menge de bituminösen Substanz und die des Gesteins im Rohasphalt, man ze

Digitized by Google

legte die organische Materie, den eigentlichen Asphalt in seine näheren Bestandtheile, und man machte endlich die Elementaranalyse, sei es des Asphalts im Ganzen oder jedes einzelnen der aufgefundenen näheren Bestandtheile.

Von vorwiegend technischem Interesse sind die Bestimmungen der organischen Materie in dem Rohasphalt. In dem Asphalt von Seyssel fanden Ulex und Beit 9 Thle. Bitumen auf 91 Thle. kohlensauren Kalk; Karmarsch[1]) fand darin 88 Proc. kohlensauren Kalk als sandige Masse. Der Asphaltstein von Lobsann enthält, nach Ulex und Beit, 12 Thle. Bitumen und 88 Thle. eisenschüssigen kohlensauren Kalk, in dem vom Val Travers ist das Verhältniss von Gesteinsmasse zu der imprägnirenden organischen Substanz nach denselben Beobachtern ganz dasselbe wie im vorigen Fall. Völkel[2]) fand darin die organische Materie zwischen 10 und 20 Proc. wechselnd. Der Rohasphalt von Bastennes enthält, nach Ulex und Beit, 6 bis 12 Proc. Erdharz, und der von Limmer nach den gleichen Beobachtern $13\frac{1}{2}$ Theile bituminöse Materie.

Die Trennung der letzteren von dem damit durchtränkten Gestein lässt sich entweder durch Kochen mit Wasser bewirken, wodurch der Asphalt ausschmilzt, oder durch Salzsäure, die den kohlensauren Kalk auflöst, oder durch Terpentinöl, das das Erdharz auszieht.

Boussingault[3]) hat zuerst versucht, Erdharz in seine näheren Bestandtheile zu zerlegen, und zwar dasjenige vom Bechelbrunn im Elsass, welches folgendes Verhalten zeigte: Alkohol von 40°C. wirkt namentlich erwärmt auf den Bergtheer ziemlich stark ein, indem ein Bestandtheil desselben zum Theil ausgezogen wird, während der andere in etwas consistenterem Zustande zurückbleibt. Es ist jedoch nicht möglich, die Zerlegung in die beiden Bestandtheile auf diesem Wege vollständig zu bewirken, da der feste Rückstand durch die Behandlung mit Alkohol immer härter wird und der Alkohol in demselben Maasse von seiner auflösenden Kraft verliert. Der Alkohol beladet sich bei diesem Verfahren mit einer Substanz, die nach der Verdampfung des Alkohols flüssig ist und von Boussingault Petrolen genannt wird, während er den festen Rückstand Asphalten nennt.

Die Trennung des festen Bestandtheils von dem flüssigen bewirkte Boussingault durch Destillation des Bergtheers mit Wasser und Condensiren der übergehenden Dämpfe, die aus Wasser und einer obenaufschwimmenden, nicht ganz farblosen Flüssigkeit bestehen, welche, abgehoben und über Chlorcalcium umdestillirt, wasserhell wird.

Völkel[4]) machte eine ähnliche Untersuchung über den Asphalt vom Val Travers. An diesem Ort wird der Rohasphalt in eisernen Retorten einer Destillation unterworfen, und als flüchtiges Product ein braungelbes Oel „Asphaltöl" gewonnen. Dies Oel schüttelte Völkel mit concentrirter Kalilösung, destillirte mit Wasser und rectificirte es über Chlorcalcium. Auf diese Weise erhielt er ein Product, das bei 90° C. anfing zu kochen, dessen Siedepunkt aber bis 250° C. stieg, bei welch letzterer Temperatur ein dickliches stärker gefärbtes Oel zurückblieb.

---

[1]) Mittheilungen des Gewerbevereins für das Königreich Hannover, Lfrg. XXXV, Jahrg. 1844. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 139. — [3]) Annal. de chim. et de phys. T. LXIV; auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIII, S. 261. — [4]) A. a. O.

Digitized by Google

Das zwischen 90° und 200° C. Uebergegangene hatte ein speci Gewicht von 0,817, das zwischen 200° und 250° C. Uebergegangene ei specif. Gewicht von 0,868. Die Zusammensetzung beider Destillation producte ist die nämliche, es sind Kohlenwasserstoffe mit noch einei sauerstoffhaltigen Körper verunreinigt, der Sauerstoffgehalt betrug nich ganz 1 Proc. Völkel macht darauf aufmerksam, dass die Destillatio des Bernsteins, nach Döpping, ein flüchtiges ölartiges Product liefer das mit Schwefelsäure und Aetzkali behandelt und über Chlorcalciu rectificirt, eine ganz ähnliche Zusammensetzung zeigt, und dessen Siede punkt ebenfalls nicht constant ist. Um den sauerstoffhaltigen Körpe zu entfernen, schüttelte Völkel das Oel wiederholt mit concentrirte Schwefelsäure, die etwas davon aufnahm. Den nicht aufgenommene Theil, der obenaufschwamm, hob er ab, mischte ihn mit Aetzkalilösun und unterwarf ihn der Destillation mit Wasser. Das Destillat war farb los, roch schwach aber angenehm. Sein Siedepunkt war wieder nich constant, die ersten Portionen gingen schon bei 90° C. über und de Kochpunkt steigerte sich bis auf 250° C. Das Destillat wurde in 6 Par tien gesondert aufgefangen, die specifischen Gewichte der einzelne stiegen mit dem Siedepunkt, das bei 90° bis 120°C. Uebergegangen hatte ein specif. Gewicht von 0,784, während das zwischen 200° un 250° C. Ueberdestillirte ein solches von 0,867 zeigte. Die Zusammen setzung der sechs Destillationsproducte war ganz gleich, sie enthielte 87,4 Kohlenstoff auf 12,4 Wasserstoff wie Boussingault's Petrole und, nach Döpping, das sauerstofffreie Bernsteinöl. Der flüssige un flüchtige Bestandtheil des Asphalts und Bergtheers ist somit ein Kohlen wasserstoff. Der gefundene Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff fäll zwischen die Verhältnisse von 5 : 4 und 5 : 5 Atom.

Völkel ist geneigt, dem Körper die Formel $_n(C_6H_5)$ zu geben es ist aber nach den beobachteten Thatsachen eher anzunehmen, das man mit Gemengen von $_n(C_5H_4)$ mit $_n(CH)$ zu thun habe. Boussingault stellt das Petrolen in die Tereben- oder Camphenreihe. E fand das specif. Gewicht = 0,891, den Siedepunkt constant bei 280° C. das specif. Gewicht des Petrolendampfes = 9,415 gerade das Doppelte des Terpentinöldampfes (nach Dumas = 4,765).

Im Uebrigen stimmen die Angaben der Eigenschaften über di flüchtigen Asphaltöle von Boussingault und Völkel überein. Si sind in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser, und verbrennen mit russender Flamme, aber starkem Leuchten.

Das Asphalten, der feste nicht flüchtige Bestandtheil des Asphalts oder Bergtheers, ist nur von Boussingault näher untersucht wor den. Er erhitzte in einem Oelbade den Bechelbrunner Bergtheer län gere Zeit bei 250° C., bis sich sein Gewicht nicht mehr veränderte dies zu erreichen sei auch für nur 2 Gramm Substanz ein constante Erhitzen von 45 bis 50 Stunden nöthig. Der Körper ist in diesem Zu stande schwarz, sehr glänzend, von muschlichem Bruch und schwere als Wasser. Bei 300° C. wird er weich und elastisch. Er zersetzt sic vor dem Schmelzen und brennt wie die Harze, indem er viel Kohl zurücklässt. Er ist unlöslich in Alkohol, dagegen löst er sich i Aether, fetten Oelen und Terpentinöl wie das Petrolen auf; er ent hält, nach Boussingault, Kohlenstoff 74,24 und Wasserstoff 9,90 und derselbe giebt ihm die Formel $C_{20}H_{16}O_3$, wonach er als ein Oxydationsproduct des Petrolens angesehen werden kann.

Digitized by Google

Völkel fand in dem Asphalt von Dax im Departement des-Landes, ausser den in Aether löslichen und den mineralischen Bestandtheilen, eine braune ulminähnliche harzige Masse, die erst bei ziemlich hoher Temperatur schmilzt, die er aber, da es ihm nicht gelang dieselbe hinlänglich zu reinigen, nicht der Analyse unterwarf.

Es liegen noch einige Untersuchungen von Boussingault [1]) und andere von Ebelmen [2]) vor, aus welchen die Elementarzusammensetzung verschiedener Asphalte erkannt werden kann. Regnault [3]) untersuchte im gleichen Sinn ein Erdharz von Cuba. Die untersuchten Erdharze sind

I.	das von Coxitambo in Peru	Boussingault
II.	„ „ Bastennes	Ebelmen
III.	„ „ Pont du Chateau Auvergne .	„
IV.	Erdharz aus den Abruzzen bei Neapel	„
V.	„ von Pontnavey	„
VI.	„ „ Cuba	Regnault.

Die Ergebnisse sind:

	I.		II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	88,63 —	88,70	78,50	76,13	77,64	67,43	81,46
Wasserstoff	9,69 —	9,68	8,80	9,41	7,86	7,22	9,57
Sauerstoff	1,68 —	1,62	2,60	10,34	8,35	23,98	8,97
Stickstoff			1,65	2,32	1,02	1,37	
Asche	—		8,45	1,80	5,13	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Der natürliche Asphalt findet, nöthigenfalls gemengt mit der erforderlichen Quantität von erdigen Theilen Sand, Kreide, gemahlenem Kalkstein u. s. w., vielfache Anwendung zu den bekannten Asphalttrottoirs, zur Darstellung wasserdichter Gruben oder Bedeckungen; als Ueberzug von Eisenblech- oder Glasröhren, um sie zu Wasser- oder Gasleitungen zu verwenden, als Ueberzug auf Metallblech, um es vor Veränderung durch Luft und Feuchtigkeit zu schützen, wie zu ähnlichen Zwecken. *By.*

Asphalt, künstlicher, Gastheerasphalt. Wird Steinkohlentheer, wie er in den Gasfabriken als Nebenproduct erhalten wird, zur Entfernung des Wassers, der Oele und überhaupt der flüchtigen Bestandtheile, in offenen Pfannen, oder um zugleich die flüchtigen Oele zu gewinnen, in Destillationsapparaten eingedampft, so bleibt, wenn nicht zu weit eingekocht ward, eine zähe, pechartige, beim Erkalten festwerdende Masse zurück, ungefähr $^3/_4$ des Theers. Dieser Rückstand nun dient zur Darstellung von sogenanntem künstlichen Asphalt, indem man der geschmolzenen Masse die nöthige Menge Mineralsubstanzen, gemahlene Kreide, Kalkstein oder Sand (besonders bituminöse) u. dergl. sorgfältig einmengt. Wesentlich ist es, die Mineralsubstanzen zuerst für sich stark genug zu erhitzen, um die eingeschlossene Feuchtigkeit und anhängende Luft auszutreiben, weil beide ein Eindringen des Asphalts in das Pulver und eine innige Verbindung damit verhindern, und auch das genaue Mengen der Substanzen

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXIII, p. 442; auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 354. — [2]) Annal. des mines. T. XV, p. 523. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. LXVIII, S. 291.

Digitized by Google

erschweren würden. Der künstliche Asphalt findet dieselbe Verwendung wie der natürliche zu Trottoirs, zu wasserdichten Ueberzügen u. s. w. Wesentlich ist es, dass das Pech stark genug erhitzt wurde, ohne aber zu verkohlen, und dass das richtige Verhältniss der Mineralsubstanzen gewählt ward. *Fe.*

Asphalten, Asphalt, erdiger, Asphalterde, Asphaltöl s. **Asphalt.**

Asphodelus. Die Knollen verschiedener Asphodelus-Arten sind bis jetzt nur unvollständig untersucht; nach Rogain enthalten die Wurzeln von *Asphodèle de Sardaigne* einen gährungsfähigen Körper, den er nicht weiter untersucht hat, aber einstweilen Asphodelin nennt. Clerget macht darauf aufmerksam, dass die Knollen von *Asphodelus racemosus* zur Fabrikation von Weingeist benutzt werden können. Nach Landerer werden die Knollen, von *A. racemosus* und *A. fistulosus*, welche sich in allen Theilen Griechenlands, in Klein-Asien bei Constantinopel u. s. w. finden, nach dem Abwaschen mit Wasser in einem Ofen stark getrocknet, und dann zu einem gröblichen Pulver zermahlen, welches mit Wasser einen ausgezeichnet klebenden Leim für Buchbinder und Sattler, selbst für Zimmerleute u. s. w. giebt. Die Knollen geben, mit Salzsäure behandelt, beim Gähren Weingeist von einem sehr unangenehmen Fuselgeruch. *Fe.*

Aspirator, ist der von Brunner vorgeschlagene und jetzt allgemein angenommene Name für einen Apparat, den Brunner zuerst zur Hervorbringung eines Luftstroms empfahl. Die ursprüngliche und einfachste Gestalt des Aspirators ist die Fig. 21, welche jetzt noch in vielen Laboratorien, z. B. zum Trocknen in einem warmen Luftstrom dient (s. d. Art. Analyse, organische u. Austrocknen). *A* ist ein Cylinder von Zinkblech. Derselbe hat nahe am Boden eine Oeffnung mit Hahn *a*, um Wasser, welches sich in dem Cylinder befindet, mit beliebiger Geschwindigkeit ausfliessen zu lassen, *b*, *c* und *d* sind Oeffnungen, die mit Korkpfropfen verschliessbar sind, *d* dient zum Wiedereinfüllen neuen Wassers, wenn der Cylinder leer ist, *c* ist dazu bestimmt, ein Thermometer luftdicht in den Raum *A* mittelst eines Korkes zu stecken, und mit *b* ist ein gebogenes Glasrohr in Verbindung, das an seinem anderen Ende mit den Gefässen, Röhren u. s. w. communicirt, durch welches der Gas- oder Luftstrom hindurch geleitet werden soll (s. Bd. I, S. 846). Es ist leicht einzusehen, dass bei vollständigem Verschluss von *c* und *d* ein Luftstrom durch *b* gegen das Gefäss *A* hin stattfinden muss, sobald der Hahn *a* geöffnet wird.

Fig. 21.

Eine Flasche, wie Fig. 22, kann begreiflich auch an der Stelle des Blechcylinders dienen.

Regnault hat die Gestalt des Aspirators etwas geändert, indem er an die Stelle des flachen Bodens und Deckels einen conischen Boden und

Digitized by Google

Deckel anbringt. Fig 23 stellt diesen Aspirator dar, wie er von **Regnault** zur Analyse der atmosphärischen Luft angewandt ist. Bei *a* ist mit-

Fig. 23.

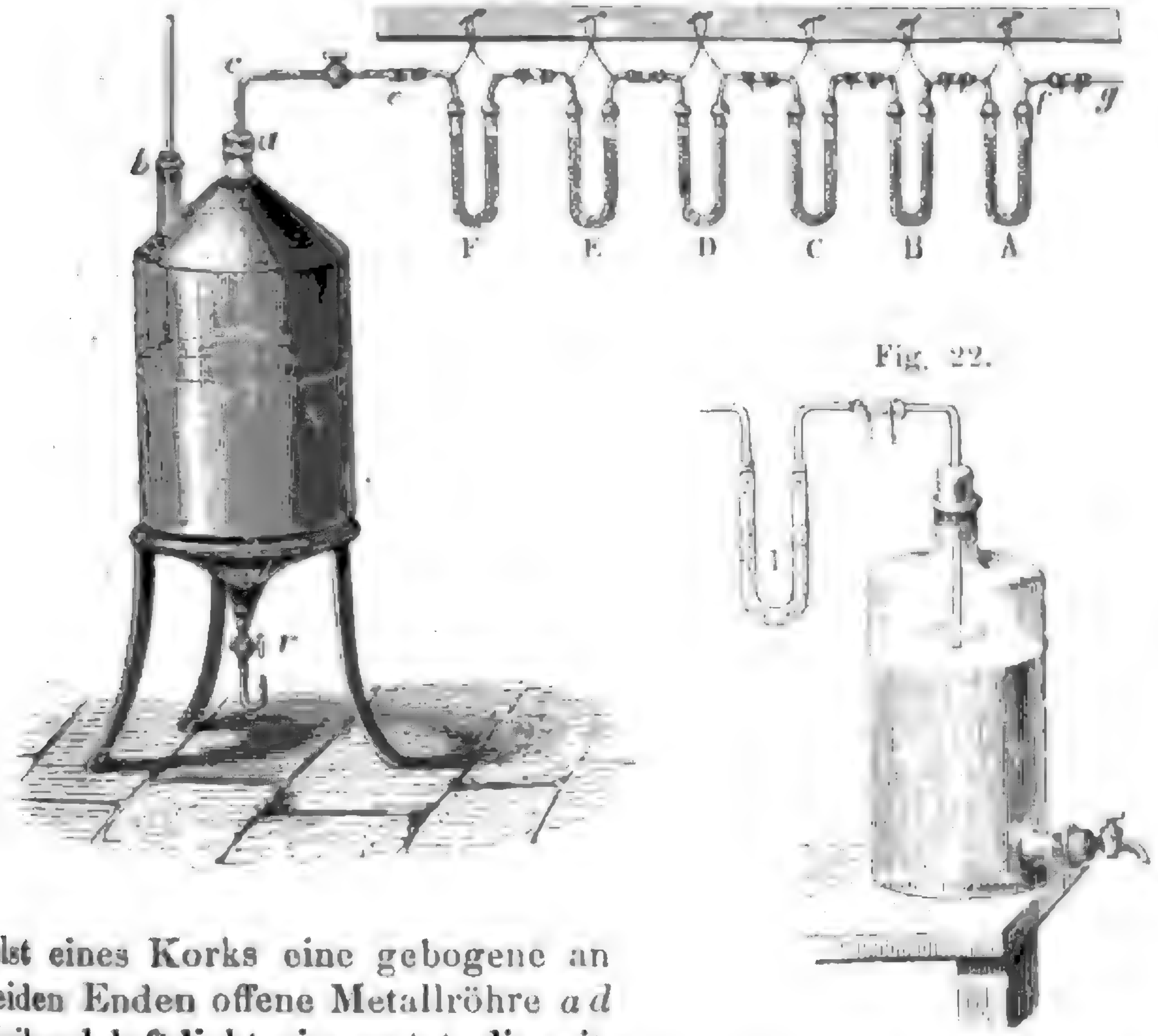


Fig. 22.

telst eines Korks eine gebogene an beiden Enden offene Metallröhre *ad* bleibend luftdicht eingesetzt, die mit einem System von U-förmig gebogenen Röhren *ABCDEF* in Verbindung steht, durch die man die Luft hindurchleiten will, um an die in *ABCDEF* befindlichen Substanzen ihren Feuchtigkeits- und Kohlensäuregehalt abzugeben. *b* ist ein Tubulus für das Thermometer und zum Einfüllen neuen Wassers bestimmt. *r* ein Hahn, an dessen unteres Ende ein umgebogenes Glasrohr angekittet ist, das die Bestimmung hat, den Lufteintritt von unten in den von Wasser entleerten Cylinder *V* zu verhindern. Die conische Form von Boden und Deckel gewährt den Vortheil, das Gefäss *V* viel genauer ganz vollfüllen und somit seinen Inhalt sicherer bestimmen zu können, als es bei flachem Boden und Deckel möglich ist. Der Aspirator von **Regnault** fasst 50 bis 100 Liter Wasser.

Das Wiederfüllen des Aspirators ist ein mühsames und unangenehmes Geschäft, und aus dieser Wahrnehmung sind eine grosse Reihe von Vorschlägen hervorgegangen, deren gemeinschaftliches Ziel ist, das unten abgelaufene Wasser sogleich in einen zweiten Cylinder aufzufangen, und sobald der obere leer und der untere gefüllt ist, die Stellung der beiden zu wechseln, dass der untere zu oberst kommt, um die Thätigkeit des Apparates von neuem beginnen zu lassen. Man kann diese Art Aspiratoren **Drehaspiratoren** nennen. In einfachster Weise ist diese Idee zuerst von **Brunner** selbst ausgeführt worden. *A* und *B* (Fig. 24 s. f. S.) sind zwei cylindrische Trommeln von Blech, jede von etwa einem Cubikfuss Inhalt; sie sitzen an der 6 Zoll langen Eisenstange *ab*, in deren Mitte die Querstange *ac*, welche als Axe in den hölzernen Trägern *cf*, *de* drehbar ist. Zwei in der Mitte mit Hähnen

Digitized by Google

versehene Röhren *gh*, *ik* führen von einer Trommel zur anderen. Der eine dieser Hähne hat die gewöhnliche, der andere eine Bohrung wie Fig. 25 zeigt; durch den ersten können beide Trommeln mit einander in Verbindung gesetzt werden, durch den letzteren jede derselben einzeln mit der äusseren Luft. Beide Trommeln haben an einem ihrer Böden, nicht weit vom Rande, eine kurze Röhre *K*, die mittelst Kork verschlossen, oder mit anderen Röhren verbunden werden kann. Die Röhren *K* haben eine entsprechende Stellung an beiden Trommeln, so dass beim Umdrehen des Instrumentes die eine an die Stelle der anderen kommt. An der Trommel *A* ist, seiner ganzen Länge nach, ein oben und unten in sie ausgehendes Glasrohr angebracht. Endlich hat jede Trommel seitwärts eine Hülse *n*, um an den Träger gehakt werden zu können. — Der Gebrauch des Instrumentes ist nun folgender: Man schliesst beide Hähne ab, füllt die Trommel *A* mit Wasser und verbindet sie durch eine in *K* eingesetzte Röhre mit dem Gefäss, aus welchem oder durch welches Luft gesaugt werden soll. Hierauf dreht man die Hähne so, dass *B* einerseits mit *A* und andererseits mit der äusseren Luft in Verbindung kommt. Dann wird, wie die Röhre *m l* sehen lässt, das Wasser aus *A* in *B* abfliessen und dafür Luft aus dem Gefässe durch *K* einströmen. Ist *A* leer geworden, so braucht man nur *K* zu verstöpseln, die Hähne abzuschliessen, die Trommel *B* nach oben zu kehren, sie mit dem Gefässe zu verbinden und die Hähne in zuvor angegebener Weise wieder zu öffnen.

Fig. 24.

Fig. 25.

Was an dem Brunner'schen Drehaspirator einer Verbesserung werth erschien, ist die Art der Verbindung zwischen Aspirator und dem Apparate, durch welchen der Gasstrom soll hindurchgeführt werden. Vor jeder Drehung des Brunner'schen Aspirators muss das Verbindungsrohr aus der Oeffnung *K* abgelöst, diese mit einem Kork verstopft werden, um nach der Umdrehung das Verbindungsrohr mit dem anderen Blechcylinder in Verbindung zu setzen. Als ein Vortheil ist jedenfalls die Einrichtung anzusehen, wenn die Saugröhre in ununterbrochener Verbindung mit dem Aspirator bleiben kann und der Ausweg der Luft aus dem unteren, sowie der Abfluss des Wassers aus dem oberen ins untere Gefäss durch Hähne bewerkstelligt wird.

Einrichtungen der Art sind beschrieben von Abendroth[1]), Bolley[2]), Baumhauer[3]) und Anderen. Diese Einrichtungen erfüllen ihren Zweck in ganz genügender Weise; was vielleicht gegen dieselben eingewandt werden kann, ist, dass sie wegen etwas complicirterer Construction theurer zu stehen kommen.

Verschieden im Princip von den ebenbesprochenen Aspiratoren ist derjenige von Mohr. Man hat ganz ähnliche Einrichtungen in den englischen Essigstuben und an den Maschinen zur Darstellung endlosen Papiers zum Behufe des Luftansaugens; es sind engere Cylinder, die, mit der Oeffnung nach unten gekehrt, in einem weiteren mit Wasser

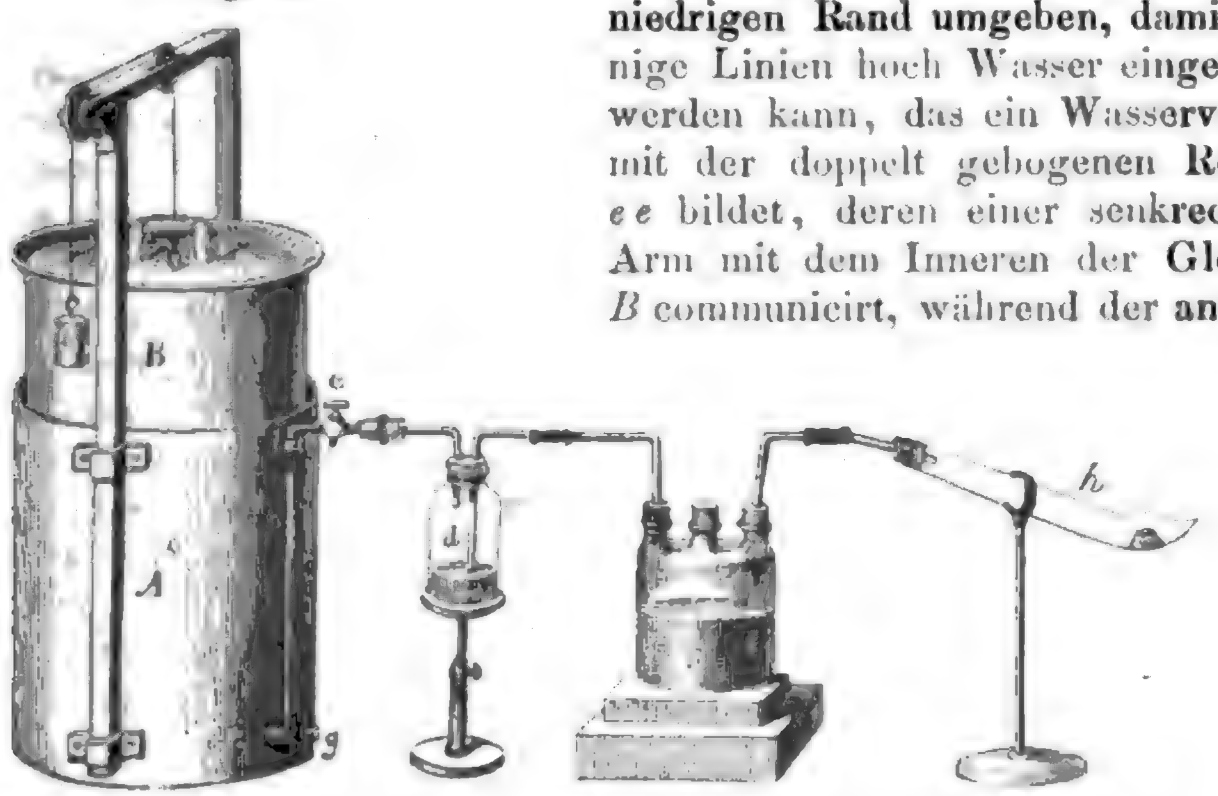
[1]) Pogg. Annal. Bd. LIII, S. 617. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 322. — [3]) Ebend. Bd. XC, S. 19.

Digitized by Google

gefüllten Gefäss stehen, und sobald sie aus dem weiteren Gefäss in die Höhe gezogen werden, einen luftverdünnten Raum herstellen, der mit der äusseren Luft in Verbindung das Einströmen derselben bewirkt. Es ist zu dieser freilich einfachen Construction zu bemerken, dass sie ohne einen immer gleichmässig wirkenden Mechanismus, wenn nur mittelst eines Gewichtes der Ansaugecylinder gehoben wird, nicht leicht eine sehr regelmässige Aufwärtsbewegung zulässt, und dass sie da nicht dienen kann, wo das aufgesogene Luftvolumen genau gemessen werden soll, wie es z. B. bei Luftanalysen mittelst des Regnault'schen Aspirators der Fall ist.

Die Einrichtung des Mohr'schen Aspirators ergiebt sich aus Fig. 26. *A* ist das weitere mit Wasser gefüllte Gefäss, *B* die darin umgestülpte Glocke oben mit einem niedrigen Rand umgeben, damit einige Linien hoch Wasser eingefüllt werden kann, das ein Wasserventil mit der doppelt gebogenen Röhre *e e* bildet, deren einer senkrechter Arm mit dem Inneren der Glocke *B* communicirt, während der andere

Fig. 26.



unter das Wasser, das auf dem Deckel der Glocke sich befindet, eintaucht. *b* ist ein Gewicht an einer über zwei Rollen geschlagenen Schnur, das die Glocke in die Höhe zieht. Beim Niedergehen des Gewichtes und Aufwärtsgehen der Glocke findet ein Luftstrom nach *dcog* statt, jedoch nur in dem Fall, als das in die Sperrflüssigkeit *d* eintauchende Rohr nicht tiefer eintaucht, als der Schenkel von *e* in die Sperrflüssigkeit auf dem Deckel der Glocke *B* eintaucht; im anderen Falle würde natürlich durch das Rohr *e e* Luft in die Glocke treten. Ist das Gewicht bis zum Boden gekommen, so hängt man es aus, drückt die Glocke *B* nach *A* hinab, so dass die in *B* befindliche Luft bei *c* ausströme, und kann dann durch Wiederanhängen des Gewichtes das Steigen der Glocke und das Ansaugen von *d* nach *c* u. s. w. aufs Neue bewirken.

Ganz abweichend von den bisher beschriebenen Aspiratoren ist derjenige von Johnson[1]). Das Princip, das Johnson zu Nutzen zog, ist das nämliche, das dem sogenannten Wassertrommelgebläse zu Grunde liegt.

Fig. 27 (s. f. S.) stellt den einfachen Apparat vor, der in jedem Laboratorium, wo man laufendes Wasser hat, und in den Fällen, wo es sich nicht

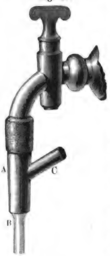
---

[1]) London chemical society quaterly Journal. T. IV, p. 186; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 330.

Digitized by Google

um Messung des angesogenen Luftvolumens handelt, gute Dienste leisten kann. Der Apparat besteht aus einem kleinen, an beiden Enden offenen Cylinder von Glas oder Messing A, in diesen mündet seitlich ein engerer Cylinder C, der mit dem Gefässe in Verbindung steht, durch das Luft eingesaugt werden soll, an den Cylinder A ist unten eine Glasröhre bei B angesetzt und oben ist er durch ein Kautschukrohr an die Mündung einer Brunnenröhre befestigt. Für einen Hahn von $^3/_8$" Durchmesser haben sich folgende Dimensionen als zweckmässig erwiesen: A 2" lang und $^3/_8$" weit, B 1" lang $^2/_8$" weit, und C 1" lang und $^2/_8$" weit. Je länger die Glasröhre ist, die man an das Ansetzstück B ansetzt, um so stärker ist der Luftstrom. Beim Gebrauch wird der Hahn nicht ganz geöffnet, da sonst Wasser auch nach C auslaufen könnte. Es lässt sich ein hinlänglich starker Luftstrom mit dieser Vorrichtung hervorbringen, wenn die Ansatzröhre bei B vierfach länger ist als die Wassersäule, durch welche man die Luft hindurchführen will. Bei längeren Ansatzröhren gestaltet sich dies Verhältniss etwas weniger günstig. Es ergiebt sich zugleich hieraus, dass nicht, wie bei den anderen Aspiratoren, das Volumen des ablaufenden Wassers gleich ist dem Volumen der angesogenen Luft. Johnson beobachtete, dass bei einer Länge der $^2/_8$" weiten Ansatzröhre von etwa 8" für je 1 Cubikzoll Luft nur 0,69 Cubikzoll Wasser erforderlich waren.

Fig. 27.



Bei Gas- oder Luftanalysen dienen die eigentlichen Aspiratoren (Fig. 21, 22 u. 23) nicht nur zur Hervorbringung eines Gasstromes, sondern es ist ihr wesentlichster Dienst zugleich die Bestimmung des Volums der angesogenen Gase. Dient hierzu eine Flasche wie Fig. 22, so wird dieselbe mit Wasser von bekannter Temperatur bis zu einer Marke am Hals derselben gefüllt und dann tarirt, und nach dem Abfliessen des Wassers die mehr oder weniger vollständig entleerte Flasche wieder gewogen. Um die Umrechnung des Wassergewichts in Volumen zu erleichtern, bedient man sich am besten des französischen Grammgewichts. Angenommen, wir hätten in der Flasche Wasser von 4°,1 C., d. h. solches, wovon 1 Cubikcentimer 1 Gramm wiegt, so sind in die vollkommen leergelaufene Flasche eben so viele Cubikcentimeter Gas eingetreten, als Gramme Wasser darin enthalten waren. Soll das in die Flasche eingesogene Gas zu weiteren Versuchen verwendet, und, wegen der Gefahr des unvollkommenen Verschlusses, sogleich wieder aus der Aspiratorflasche entfernt werden, so lässt sich auch der Weg einschlagen, dass man die abgelaufene Flüssigkeit unter Vermeidung von Verlust in eine zweite tarirte Flasche laufen lässt und nach der Entleerung des Aspirators abwägt. Man kann auch, bei Anwendung eines grossen Aspirators wie Fig. 23, sein Volumen durch wiederholtes Füllen einer Flasche von bekanntem Inhalt (5 bis 10 Liter) bestimmen.

In allen diesen Fällen hat man bei Reduction auf das Volumen unerlässliche Correctionen der unmittelbar beobachteten Werthe vor-

Digitized by Google

zunehmen. Hätte das in dem Aspirator befindliche Wasser während des Versuchs z. B. 10° C. gehabt, so entspräche 1 Grm. desselben nicht 1 C.C., sondern 1,00025 C.C., da 1 Vol. Wasser beim Erwärmen von 4°,1 bis zu 10° C. sich auf 1,00025 Vol. ausdehnt (s. d. Art. Ausdehnung). Die Anzahl der, aus dem Aspirator abgelaufenen Gramme Wasser wäre also hier mit 1,00025 zu multipliciren, um sein Volumen in Cubikcentimeter zu finden. Es versteht sich ganz von selbst, dass das auf diese Weise gefundene Gasvolumen auf 0° C. und 760mm Barometerstand, wie es bei jeder Gasvolumbestimmung zu geschehen hat, zurückgeführt werden muss. Der Ausdehnungscoëfficient der meisten Gase kann hierbei gleich dem der Luft = 0,003665 oder $^1/_{273}$ für 1° C. genommen werden, da er doch nahezu gleich, wenn auch bekanntlich nicht ganz derselbe ist.

Es ist weiter noch der Feuchtigkeitsgehalt des Gases zu beachten, wenn das Gas über Wasser aufgesammelt wird. Da das Gas hier der Temperatur entsprechend mit Feuchtigkeit gesättigt, daher sein Volumen vergrössert ist, während das Volumen der trockenen Luft bestimmt werden soll, so hat man nach den Tabellen über Tension des Wasserdampfs die Spannkraft desselben für die gegebene Temperatur zu suchen. Diese in Millimetern-Quecksilbersäule ausgedrückt $= f$, wird dann in die Formel eingeführt, wo h den Barometerstand, t die Temperatur des Gases in Centesimal-Graden angiebt. Das corrigirte Volumen $v' = v \frac{h-f}{760} \cdot \frac{1}{1 + 0{,}003665 \, . \, t}$. Das so erhaltene richtige Volumen an trockenem Gas bei 0° und 760mm ist, um sein Gewicht zu finden, mit 0,0012932 Grm. (dem Gewicht von 1 C.C. Luft) zu multipliciren. Bei dem grossen Volumen des zu wägenden Wassers erscheint noch die Reduction auf den leeren Raum nöthig, eine bei anderen Wägungen gewöhnlich nicht erforderliche Correction. Das im Luftraum bestimmte Gewicht des Wassers ist um das Gewicht eines gleich grossen Volums Luft zu gering gefunden. 1000 Gramm Wasser von 4°.1 C. nehmen den Raum von 1 Liter ein, 1 Liter Luft aber bei 0° C. und 760mm Barometerstand wiegt 1,2932 Gramm, es sind also (wenn man weitere Correctionen wegen Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt und Luftdruck während des Versuchs u. s. w. ausser Acht lässt) auf jede 1000 Grm. aus dem Aspirator abgelaufenen Wassers 1,2932 Grm. zuzuzählen und aus der gefundenen Grammzahl das Volumen in oben angegebener Weise zu berechnen.

Bei Anwendung eines Saugaspirators (wie Fig. 23) ist noch zu beachten, dass der Wasserausfluss bei unveränderter Stellung des Hahns gleich bleibt, so lange sein Niveau nicht unter die untere Mündung des Rohrs *ad* fällt; der eintretende Gasstrom ist aber nicht so gleichmässig, sondern seine Schnelligkeit nimmt von Anfang an fortwährend zu, weil das Gas im Gefäss *V* zuerst unter schwachem Druck steht, seine Spannung aber nach und nach zunimmt, bis sie zuletzt dem äusseren Atmosphärendruck gleich wird. *By.*

Assacou oder **Ussacu**, ist der brasilianische Name eines in die Familie der Euphorbiaceen gehörigen, *Hura brasiliensis Martius* genannten Baumes. Sowohl in der Rinde, als auch, obwohl in geringerer Menge in dem Safte, ist ein scharfes Princip, welches sehr giftig wirkt, enthalten. Der eingedickte Saft, sowie die Abkochung der Rinde, welche

Digitized by Google

brechenerregend wirkt, und auf die Haut gebracht, selbst eiternde Pusteln verursacht, werden als Mittel gegen Elephantiasis angewendet. Auch bereiten die Eingeborenen daraus Giftgetränke, gegen die man keine Gegengifte kennt. (Mérat et Gilbert[1]). (V.) *Fe.*

Assamar (von *assare*, braten, rösten, und *amarus*, bitter, also Röstbitter) nennt Reichenbach[2]) einen Stoff, der entsteht, wenn man verschiedene Substanzen, wie Pflanzeneiweiss, Gummi, Kleber, Zucker, Stärke, Leim, Blutkuchen, Fleisch, Brot u. s. w. am Feuer oder auf einem Bleche an offener Luft bis zum Braunwerden röstet. Zu stark erhitzte, sogenannte angebrannte Speisen enthalten diesen Stoff, der namentlich auch im gerösteten Kaffee und in der braunen Brotrinde enthalten ist, und den leicht bitteren Geschmack derselben verursacht. Nach Völkel findet sich Assamar oder ein ihm ähnlicher Stoff gepaart mit Essigsäure unter den Producten der trockenen Destillation des Zuckers. Uebrigens fehlt eine nähere Untersuchung dieses Körpers, und es ist noch nachzuweisen, dass es sich um eine einfache Verbindung handelt, dass man es nicht etwa mit einem Gemenge verschiedenartiger Substanzen zu thun hat; es ist weiter ungewiss, ob sich aus verschiedenartigen Substanzen, wie Fleisch, Brot, Stärke u. s. w. die gleichen Stoffe oder etwa nur ähnliche bilden.

Reichenbach giebt zur Darstellung seines Assamars folgende Vorschrift. Dünne Scheiben von Weizenbrot werden auf einer Metallfläche vorsichtig bis zur schwarzbraunen Farbe geröstet, dann rasch zerrieben, damit sie nicht Feuchtigkeit anziehen, und mit eiskaltem absoluten Alkohol zu wiederholten Malen ausgezogen. Von den geklärten, weingelben Auszügen wird der grösste Theil des Weingeistes im Wasserbade abdestillirt. Ist der Rückstand in der Retorte syrupartig geworden, so setzt man ein wenig Wasser zu, wodurch eine geringe Trübung entsteht, und destillirt dann die letzte Portion des Alkohols vollständig ab. Unter Umständen sammelt sich nun beim langsamen Erkalten auf der Oberfläche ein wenig erstarrendes Fett, das man abnimmt oder durch Aether löst und entfernt. Eine schwach saure Reaction der Masse wird durch Zusatz von etwas Kalkmilch gehoben, dann bringt man die Mischung bis nahe zur Siedhitze, wobei ein brauner, flockiger Niederschlag entsteht, und fügt von Neuem absoluten Alkohol in kleinen Portionen hinzu, bis der dadurch entstehende Niederschlag sich beim Erwärmen nicht wieder auflöst, sondern sich an die Gefässwände absetzt. Nach dem Erkalten giesst man den Alkohol von dem Niederschlage ab und destillirt. Der syrupartige Rückstand wird dann in der Wärme wieder mit absolutem Alkohol behandelt, der Alkohol nach dem Erkalten von einem etwa entstandenen Niederschlage abgegossen und durch Destillation entfernt. Dies Verfahren wird so oft wiederholt, bis sich der Syrup, ohne Niederschlag zu bilden, gänzlich in Alkohol aufgelöst. Zu der alkoholischen Auflösung wird nun etwas gewöhnlicher Aether hinzugesetzt. Es entsteht dadurch abermals ein Niederschlag, der sich an die Gefässwände absetzt. Die davon abgegossene, geklärte Flüssigkeit wird hierauf im Wasserbade destillirt, bis der Rückstand eine dickliche Consistenz angenommen hat. Durch vorsichtiges Erhitzen kleiner Portionen desselben kann man ihn trocken und fest erhalten.

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1849. S. 30. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 3.

So dargestellt enthält das Assamar noch immer eine Spur von Kalk. Es ist ein fester, durchsichtiger, bernsteingelber, amorpher Körper, welcher leicht zerspringt. In der Wärme ist sein Geruch schwach gewürzhaft, der Geschmack ist angenehm bitter. Es ist nicht flüchtig, sondern schmilzt in gesteigerter Hitze erst und verkohlt sodann unter Ausstossung von Dämpfen, welche beim Verbrennen einen angenehmen Geruch verbreiten. Das Assamar ist so hygroskopisch, dass es selbst dem Weingeist Wasser entzieht. Es löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und ist ohne Zersetzung nur sehr schwer ganz davon zu befreien, selbst beim Erwärmen unter der Luftpumpe. Von Alkohol wird es um so leichter aufgelöst, je mehr derselbe Wasser enthält. Aether hat keine Wirkung darauf und schlägt das Assamar aus seiner Auflösung in Alkohol theilweise nieder. Durch Kochen mit Alkalien oder alkalischen Erden verliert das Assamar, ohne dieselben zu neutralisiren, seine Bitterkeit; es wird dabei zersetzt, denn Zusatz von Säuren bringt den bitteren Geschmack nicht wieder hervor. Im Ganzen zeigt es sehr wenige charakteristische Reactionen. Essigsaures Blei, schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Kupfer, Platinchlorid, Zinnsalz geben keine Niederschläge damit. Goldchlorid giebt (unter Reduction?) einen blauschwarzen Niederschlag; salpetersaures Silber wird reducirt; mit essigsaurem Kupfer entsteht im Sieden Kupferoxydul. Doppelt chromsaures Kali ist ohne Wirkung. Von Salpetersäure wird eine Assamarlösung im Sieden entfärbt, ohne dass sich Stickstoffoxyd entwickelt, es entsteht dabei weder Schleimsäure noch Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es; Salzsäure ist ohne Wirkung. Chlorgas entfärbt eine Assamarlösung erst beim Erwärmen. Gallustinctur und Hausenblase sind ohne Wirkung; Ferment bringt keine Gährung hervor. *(Wp.) Fe.*

Aster tripolium. Die gegen Ende September gesammelte Pflanze gab hinsichtlich des Gehalts an Asche und ihrer Zusammensetzung [1]) folgende Resultate:

	Wurzelblätter	Stengel	Stengelblätter	Blüthen
Aschenprocente	14,9	8,7	16,2	9,4
Die Asche enthält nach Abzug von Kohle u. Sand:				
Kohlensäure	3,4	3,3	4,2	3,7
Chlornatrium	65,5	68,5	60,2	30,3
Chlorkalium	3,7	14,1	—	—
Natron	—	—	14,0	1,4
Kali	13,6	2,5	6,1	25,4
Kalk	5,0	4,5	4,8	7,2
Magnesia	2,2	2,2	1,7	5,7
Phosphorsaures Eisenoxyd	1,1	2,1	2,3	4,0
Manganoxydoxydul	Spur	Spur	Spur	Spur
Schwefelsäure	2,7	1,8	4,1	10,5
Phosphorsäure	2,0	0,6	1,7	10,8
Kieselsäure	0,6	0,5	0,8	1,0

Fe.

Astrakamit. Ein natürlich vorkommendes Doppelsalz von der Zusammensetzung $MgO \cdot SO_3 + NaO \cdot SO_3 + 4HO$, welches,

[1]) Harms, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S 247.

nach G. Rose, in weissen, undurchsichtigen, prismatischen Krystallen an den Bittersalzseen der Ostseite der Wolgamündung, gemengt mit gewöhnlichem Bittersalze, gefunden wird. *Th. S.*

Astralit. So nannte Pettenkofer [1]) einen dem Aventurin ähnlichen Glasfluss, welcher Krystalle einer Kupferoxydulverbindung enthält, die bei auffallendem Lichte dichroitischen Schimmer von dunkelroth und grünlich-bläulich zeigen. Er giebt Vorschriften für zwei verschiedene Mischungen:

	I.	II.
Kieselerde	80 Grm.	80 Grm.
Bleioxyd	120 „	110 „
Soda	72 „	72 „
Kalk	— „	5 „
Wasserfreier Borax .	18 „	18 „
Kupferhammerschlag	24 „	26 „
Eisenhammerschlag .	1 „	2 „

Diese Glassätze werden in hessischen Tiegeln geschmolzen, wozu die Hitze eines gewöhnlichen Windofens genügt. Nach dem Schmelzen und Läutern verschliesst man alle Luftzüge des Windofens, nachdem man ihn nochmals mit Kohlen angefüllt hat, und lässt auf diese Weise die geschmolzene Masse sehr langsam erkalten, wobei sie krystallisirt. Die Krystalle werden bei sonst gleichen Umständen in der leichtflüssigeren Masse I viel grösser, als in der schwerflüssigeren II. Der dichroitische Schimmer derselben ist namentlich im geschliffenen und polirten Zustande der Masse von vorzüglicher Schönheit. *Pt.*

Astrapyalith (von ἀστραπτω blitzen, πῦς feurig und λιθος Stein) syn. für Blitzröhren.

Astrophyllit nannte Scheerer [2]) eine zu Brevig in Norwegen vorkommende eigenthümliche Glimmerart, welche sich sowohl durch ihre Krystallform als gewisse andere Eigenschaften von anderen Glimmerarten unterscheidet. In Bezug auf die chemische Zusammensetzung des Astrophyllit wurde vorläufig nur ermittelt, dass derselbe aus Kieselerde, Eisenoxyd, Thonerde, Eisenoxydul, Magnesia, Kali, Natron (Spur), Manganoxydul, Kalk und (etwa 3 Proc.) Wasser besteht. Der Eisengehalt ist ausserordentlich bedeutend. Fluor fehlt. Vor dem Löthrohre leicht und unter Aufwallen schmelzend. Von tombackbrauner bis — in dünneren Partieen — fast goldgelber Farbe. Die strahligblättrigen Individuen oft zu schönen stern- und blumenförmigen Gruppen vereint. Daher der Name Astrophyllit. *Th. S.*

Atakamit, Salzkupfererz. Nach übereinstimmenden Analysen von Klaproth, J. Davy, Ulex und Mallet ist dieses Mineral als eine Verbindung $CuCl + 3(CuO . HO)$ zu betrachten. Berthier fand früher, wohl irrthümlich, eine fast doppelt so grosse Wassermenge. Bildet kleine, lauch- bis smaragdgrüne, rhombische Krystalle, welche gewöhnlich zu krystallinischen Aggregaten zusammengehäuft

---

[1]) Abhandlungen der naturwissenschaftlich technischen Commission bei der Akademie der Wissenschaften in München, S. 134. — [2]) Berg- und hüttenmännische Zeitung, Jahrgang 1854, S. 240.

Digitized by Google

sind. Sowohl in Säuren als in Ammoniak leicht und vollständig löslich. Findet sich im Districte Atakama in Chile und an einigen anderen Localitäten. Wird zur Kupfergewinnung und als Streusand benutzt.

Th. S.

Athamanta Oreoselinum. Die Wurzel und Samen der Pflanze enthalten neben einer eigenthümlichen nicht näher untersuchten bitter schmeckenden Substanz einen besonderen Stoff, das Athamantin (s. d. Art.). Die Blätter enthalten kein Athamantin, aber einen Bitterstoff und ein ätherisches Oel, welches durch Destillation mit Wasser aus dem Kraut erhalten wird. Das Oel hat die Zusammensetzung des Terpentinöles $= C_{20}H_{16}$; es riecht wachholderähnlich, hat ein specif. Gewicht $= 0{,}841$ und siedet bei 163° C. Es verbindet sich mit Chlorwasserstoffgas zu einer nach der Destillation farblosen nicht krystallisirbaren Flüssigkeit, welche leichter ist als Wasser und bei 190° C. siedet. Nach den angestellten Versuchen zeigt sich in Hinsicht auf Bildung oder Zusammensetzung keine Beziehung zwischen diesem Oel und dem Athamantin, oder dem durch dessen Zersetzung entstehenden Valerianöl (Schnedermann und Winckler[1]).

Athamantin. Das Athamantin ist eine in mancher Beziehung den Fetten ähnelnder Körper, welcher von Winckler[2]) unrein dargestellt war, dann aber von ihm und Schnedermann[3]) zuerst rein erhalten und näher untersucht ward. Es hat die Formel $C_{24}H_{15}O_7$.

Das Athamantin findet sich in der Wurzel und in den halbreifen Samen von *Athamanta Oreoselinum*, der sogenannten Bergpetersilie, es konnte aber weder aus den Blättern dieser Pflanze dargestellt, noch in den verwandten Arten *Athamanta Libanotis* und *Athamanta Cervaria* aufgefunden werden.

Zur Darstellung desselben wird die getrocknete Wurzel der Bergpetersilie mit 80procentigem Weingeist warm ausgezogen, von dem filtrirten Auszuge Weingeist und Wasser abdestillirt und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher unreines Athamantin daraus aufnimmt. Die Aetherlösung wird mit Thierkohle entfärbt, dann der Aether durch Destillation entfernt. Was zurückbleibt, löst man in warmem Weingeist von 60 bis 65 Proc. Aus dieser Auflösung setzen sich in der Kälte allmälig haarfeine, weisse, sternförmig gruppirte Krystalle ab. Je concentrirter die Lösung in Weingeist war, desto mehr sind die sich daraus abscheidenden Krystalle mit einem öligen Liquidum gemengt, welches als ein weniger reines Athamantin möglichst zu entfernen ist. Durch wiederholte Krystallisation und jedesmaliges Absondern der eingemengten Oeltropfen erhält man das Athamantin endlich als blendend weisse, atlasglänzende Masse von zusammengewebten, biegsamen Krystallen, ganz ähnlich dem langfaserigen Asbest. Obgleich diese Krystalle das Athamantin in völliger Reinheit darzustellen scheinen, so ist dies doch nicht der Fall. Unter Umständen, die noch nicht genau ermittelt sind, bekommt man dasselbe in grossen, soliden, vollkommen farblosen, zuweilen fast zolllangen Krystallen, deren Grundform ein Quadratoctaëder zu sein scheint. Sie haben nicht nur eine etwas andere Zusammensetzung wie die haarfein krystallisirte Masse, sondern

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 336. — [2]) Buchners Repertor. Bd. XXVII, S. 169. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 315.

Digitized by Google

schmelzen auch bei einer bedeutend höheren Temperatur als diese. Winckler und Schnedermann erhielten sie einmal, als ein aus Weingeist in öliger Form abgeschiedenes Athamantin mit dem darüber befindlichen Weingeist längere Zeit bei + 20° C. stehen blieb, wo die ölartige Masse sich zum Theil in solche Krystalle umgewandelt hatte, welche unter anscheinend gleichen Verhältnissen nicht wieder erhalten erhalten werden konnten. Zuweilen scheiden sich freilich aus der alkoholischen Lösung neben den gewöhnlichen Krystallen auch solche grössere aus, doch nur in ganz geringer Menge.

Die grösseren und reineren Krystalle dienten nur zur Analyse; die weitere Untersuchung ward mit den gewöhnlichen Athamantinkrystallen vorgenommen.

Das Athamantin hat einen eigenthümlichen, ranzig seifenartigen Geruch, der besonders in der Wärme hervortritt, und einen ranzig bitterlichen, hintennach scharf kratzenden Geschmack. In Wasser ist es unlöslich. In kochendem Wasser bildet es niedersinkende Tropfen, die nach längerer Zeit krystallinisch erstarren. In Weingeist, selbst sehr schwachem, und in Aether ist es sehr leicht löslich und scheidet sich aus den in der Wärme gesättigten Lösungen beim Erkalten in öligen Tropfen ab. Eine weingeistige Lösung von Athamantin wird durch Zusatz von Wasser zu einer milchähnlichen Flüssigkeit, aus der es sich nach Wochen theils in Krystallen, theils in compacten Massen abscheidet, welches letztere aber auch die gleiche Zusammensetzung hat wie das krystallisirte Athamantin. Auch in Terpentinöl und fetten Oelen ist das Athamantin leicht löslich. Die Lösungen werden durch Metallsalze nicht gefällt. Die grossen soliden Krystalle des Athamantins schmelzen etwa bei + 79° C., die haarfeinen werden schon bei + 59° bis 60° C. flüssig. War es geschmolzen, so wird es nach dem Erkalten terpentinartig; erst nach längerer Zeit verwandelt es sich wieder in wawellithähnliche Krystalle. Das Athamantin ist nicht flüchtig; bei der trockenen Destillation giebt es neben anderen Stoffen eine beträchtliche Menge Valeriansäure.

Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäuregas über Athamantin, so schmilzt es, indem das Gas absorbirt wird, allmälig zu einem klaren, gelbbraunen Liquidum, welches alsbald wieder zu einer mit feinen weissen Nadeln durchwebten amorphen Masse erstarrt. Dieses Erstarren beginnt oft schon, ehe alles Athamantin mit Salzsäure verbunden ist; man muss daher das Gas rasch zuströmen lassen und durch häufiges Umdrehen des Gefässes dem schmelzenden Athamantin auf den Wänden desselben eine grössere Oberfläche zu geben suchen. Wird die flüssig gewordene Masse erwärmt, so entwickeln sich Blasen von Salzsäuregas, die bei 100° C. ein förmliches Kochen verursachen, und es destillirt zugleich wasserhaltige Valeriansäure. In dem Maasse, wie diese Gasentwickelung wieder aufhört, erstarrt das Liquidum zu einem festen Körper, welcher den Namen Oreoselon erhalten hat und im Athamantin die Stelle des Glycerins zu vertreten scheint. Das Oreoselon (s. d. Art.) hat die Zusammensetzung $C_{14}H_5O_3$, wenigstens lässt sich diese Formel am besten aus den Analysen desselben entwickeln:

$$\underbrace{C_{24}H_{15}O_7}_{\text{Athamantin}} = \underbrace{C_{14}H_5O_3}_{\text{Oreoselon}} + \underbrace{HO \,.\, C_{10}H_9O_3}_{\text{Valeriansäure}}$$

Dieselbe Zersetzung in die beiden Producte geht auch vor sich,

Digitized by Google

wenn man das Athamantin zuerst auf 100° C. erhitzt und dann erst mit Salzsäuregas behandelt, oder wenn es mit ganz concentrirter wässeriger Salzsäure gekocht wird; immer zerfällt es hier unter Einfluss der genannten Säure in die beiden Körper Oreoselon und Valeriansäure. Dem Zerfallen des Athamantins geht aber unzweifelhaft eine Verbindung desselben mit der Säure voraus, und diese Verbindung zerfällt dann sogleich, bei gewöhnlicher wie bei erhöheter Temperatur, in Salzsäure, Oreoselon und Valeriansäure, weshalb sie sich äusserst schwierig darstellen lässt.

Nur einmal glückte es Winckler und Schnedermann durch Behandlung des nach dem Ueberleiten von Salzsäure erstarrten Athamantins mit Aether ein krystallinisches Pulver abzuscheiden, welches aus 1 Aeq. Salzsäure und 1 Aeq. Athamantin $= C_{24}H_{15}O_7 . HCl$ zusammengesetzt war. Gewöhnlich löste sich Alles ohne Rückstand in Aether sowohl als in Alkohol, und diese Auflösung verbreitete bald den Geruch nach Valerianäther, während ein Körper sich abschied, der Oreoselon zu sein schien. — Jene krystallinische Chlorwasserstoff-Verbindung löste sich in Alkohol und Aether mit Leichtigkeit, die Auflösung hinterliess nach dem Verdunsten zum Theil nadelförmige Krystalle, zum Theil eine amorphe Masse vom Ansehen des Oreoselons, letzteres ausschliesslich wenn die Verdunstung in der Wärme geschah. Für sich erhitzt, schmolz die Verbindung schon unter 100° C., das klare Liquidum entwickelte aber bald Gasblasen und trübte sich zugleich unter Abscheidung von Oreoselon. Mit Wasser zum Kochen erhitzt, schmolz sie ebenfalls zu öligen Tropfen, die aber allmälig sich wieder auflösten. Beim Erkalten schied sich aus der Auflösung ein Körper in mikroskopischen, prismatischen Krystallen ab, der getrocknet eine blendendweisse, seideglänzende Masse darstellte. Er ist in Alkohol und Aether leicht löslich und bleibt beim Verdunsten des ersteren in kleinen schuppigen Krystallen, des letzteren in feinen Nadeln zurück. In verdünnter Kalilauge und in Aetzammoniak ist er mit gelber Farbe löslich und wird aus der Auflösung durch Säuren wieder in feinen Nadeln niedergeschlagen. Er enthält kein Chlor. Seine Analyse scheint auszuweisen, dass er aus dem Oreoselon durch Hinzutreten von 1 At. Wasser entsteht, so dass er eigentlich der Körper wäre, der in dem Athamantin mit wasserfreier Valeriansäure verbunden ist. Von der wasserhaltigen Benzoësäure, mit welcher er gleiche Zusammensetzung hat, unterscheidet er sich wesentlich durch die gelbe Farbe seiner Auflösung in Alkalien und dadurch, dass er sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen lässt. Die Bildung dieses Körpers gelingt übrigens nicht immer.

Schweflige Säure wirkt ganz ähnlich auf das Athamantin, wie Salzsäure. Unter dem Zuströmen des Gases wird es zuerst flüssig und erstarrt dann wieder krystallinisch, bald früher, bald später. Die krystallinische Verbindung schmilzt unter 100° C. und erstarrt bald wieder, indem sich Oreoselon abscheidet, während Valeriansäure und schweflige Säure frei werden. In Alkohol ist sie auflöslich und scheint beim freiwilligen Verdunsten desselben sich unzersetzt wieder auszuscheiden; beim Verdunsten in der Wärme bildet sich Valerianäther und Oreoselon wird ausgeschieden. Die Verbindung besteht aus 1 Aeq. schwefliger Säure und 1 Aeq. Athamantin.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Athamantin unter

Erwärmung zu einer klaren, bräunlichen Flüssigkeit, welche einen starken Baldriangeruch verbreitet. Zusatz von Wasser bewirkt in der Auflösung einen starken, gelblichweissen Niederschlag, der keinen Schwefel enthält, und nur ein durch Einwirkung der Schwefelsäure mehr oder weniger verändertes Oreoselon zu sein scheint; aber dieser Körper scheidet sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung nicht mehr krystallisirt, sondern als gelbe amorphe Masse ab, welche ein durch die Säure mehr oder weniger verändertes Oreoselon zu sein scheint. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt bei der Destillation Valeriansäure, getrübt durch eine flockige Substanz, die etwa ein Procent des Athamantins beträgt, nach dem Trocknen krystallinisch ist, über 100° C. schmilzt, in Alkohol und Aether sich leicht löst und beim Verdunsten in feinen Nadeln wieder anschiesst.

Die Zersetzung des Athamantins durch Alkalien ist der Verseifung der Fette ähnlich. Es wird nämlich von Kalilauge in der Wärme, von sehr concentrirter schon in der Kälte aufgelöst. Vermischt man die klare rothbraune Lösung mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, so entwickelt sich der Geruch nach Valeriansäure und ein gelblichweisser, häufig nach dem Trocknen bräunlicher Niederschlag wird ausgeschieden, dessen Ansehen und Zusammensetzung nicht immer gleich ist. Es scheint eine Verbindung von Oreoselon und Wasser zu sein, mehr oder weniger verändert durch den Einfluss des Alkalis und der Wärme. Im frisch gefällten Zustande löst er sich mit gelber Farbe in Ammoniak; diese Auflösung giebt mit essigsaurem Blei einen Niederschlag $= PbO . C_{14} H_5 O_3$.

Die von dem Niederschlage abfiltrirte angesäuerte Flüssigkeit giebt beim Destilliren Valeriansäure, getrübt durch dieselbe flockige Substanz, die bei Zersetzung des Athamantins durch concentrirte Schwefelsäure entsteht. Wird der Rückstand von der Destillation mit Alkali neutralisirt, zur Trockne verdunstet und mit Alkohol behandelt, so zieht dieser noch etwas von dem durch den Einfluss des Alkalis aus dem Athamantin gebildeten Körper aus, das in Alkohol Unlösliche ist reines schwefelsaures Kali.

Kalk- und Barytwasser wirken beim Kochen eben so auf das Athamantin, nur langsamer. Ammoniak, gasförmiges wie flüssiges, scheinen ohne Wirknng zu sein. *(Wp.) Fe.*

Athanor s. Acanor.

Athar, indische Bezeichnung des ätherischen Rosenöls.

Atheriastit hat Weibye ein, seiner äusseren Krystallgestalt nach, skapolithartiges Mineral von Arendal genannt. Berlin [1]) hat es analysirt; doch lässt sich aus dem Resultate seiner Analyse keine wahrscheinliche Formel ableiten, um so weniger als es unausgemacht blieb, ob das im Minerale enthaltene Eisen darin als FeO oder Fe_2O_3 auftritt. Ist letzteres der Fall, was wohl am wahrscheinlichsten ist, so ergiebt sich eine gewisse Aehnlichkeit der Zusammensetzung des Atheriastit mit der des Epidot, wie folgende Vergleichung zeigt:

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXIX, S. 302.

Digitized by Google

	(1)	(2)
Kieselerde . . .	38,00	37,59
Thonerde . . .	24,10	20,73
Eisenoxyd . . .	6,22	16,57
Kalk	22,64	22,64
Magnesia	2,80	0,41
Wasser	6,95	2,11
	100,71	100,05

(1) Atheriastit nach Berlin; (2) Epidot von Arendal [1]). Dadurch wird es wahrscheinlich, dass die Thonerde und das Eisenoxyd im Atheriastit — wie im Epidot — eine elektronegative Rolle spielen, so dass 3 Atome Al_2O_3 für 2 Atome SiO_3 auftreten, und 3 Atome Fe_2O_3 desgleichen. Wird nun zugleich das Wasser als basisches angenommen, so ergiebt sich ein Sauerstoffverhältniss von $[SiO_3]:(RO) = 28,47:9,64 = 3:1$, entsprechend einem Atomverhältniss von 3 : 3, also der Formel $3(RO).3[SiO_3]$, während die Formel des Epidot $= 3(RO).4[SiO_3]$ ist. Hiernach würde der Atheriastit zwischen Epidot und Augit $3(RO).2[SiO_3]$, oder zwischen Epidot und Vesuvian (s. d.) in der Mitte stehen, mit Skapolith aber, ausser der Aehnlichkeit der äusseren Form, die ebenso an Vesuvian erinnert, nichts gemein haben. *Th. S.*

Athmen der Pflanzen. Die Blattgrün enthaltenden Theile der lebenden Pflanze haben das Vermögen, am Tage, oder überhaupt unter Einfluss des Lichtes, die Kohlensäure der Luft zu zersetzen, deren Kohlenstoff oder eine niedrigere Oxydationsstufe desselben sich anzueignen, während Sauerstoff gasförmig abgeschieden wird. Bei Nacht, oder im Dunkeln, findet der umgekehrte Process statt; die grünen Pflanzentheile verhalten sich dann wie die nichtgrünen, oder wenigstens wie die kein Chlorophyll (Blattgrün) enthaltenden Pflanzentheile im Licht sowohl, wie bei Abschluss desselben, es findet eine Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureausscheidung statt. Diese Thatsachen haben nicht nur ihre Geltung für die von der atmosphärischen Luft direct umgebenen Gewächse, sondern auch für die im Wasser vegitirenden, in Bezug auf die vom Wasser gelösten Gase der Atmosphäre.

Der erstgenannte Theil dieses Gasaustausches der Pflanzen, der gewöhnlich nach Analogie mit ähnlichen Vorgängen im Thierleben Respiration der Pflanzen genannt wird, hat also eine der durch die thierische Athmung bewirkten entgegengesetzte Luftveränderung zur Folge; der letztere Theil wirkt dagegen auf die Zusammensetzung der Atmosphäre in ähnlicher Richtung, wie das Hauptresultat des thierischen Athmens.

Nach vielen darüber angestellten Untersuchungen ist mit Bestimmtheit anzunehmen, dass die Kohlensäureaufnahme und Sauerstoffabscheidung grüner Theile der gesammten Pflanzenwelt am Tage, die Sauerstoffaufnahme und Kohlensäurebildung der nicht chlorophyllhaltigen Pflanzentheile am Tage und bei Nacht sammt der der chlorophyllhaltigen im Dunkeln, quantitativ überwiegt; dass also der durch das thierische Athmen, durch Verbrennungs- und Verwesungsprocesse etc. be-

[1]) Scheerer, in Pogg. Annal. Bd. XCV, S. 513.

Digitized by Google

dingten Ueberhäufung der Atmosphäre mit Kohlensäure, durch das pflanzliche Athmen entgegengearbeitet wird; dass die Pflanzenwelt ein Regulator der Luftzusammensetzung, vom thierischen Standpunkt betrachtet, ein Luftverbesserer ist.

Die Pflanze ist an ihrer ganzen Oberfläche mit atmosphärischen Gasen in Berührung; durch ihre Wurzelfasern saugt sie dieselben, gelöst in dem Wasser des Bodens, in sich auf; ihre zarteren, saftreichen terminalen Ausbreitungen gestatten durch dünne Epidermislagen oder deren Spaltöffnungen ohne Zweifel directe physikalische Diffusion der Gase des Zellsaftes mit denen der umgebenden Medien. Die Vorgänge eines solchen physikalischen und des erwähnten chemischen, das Leben der Pflanzen näher angehenden Gaswechsels compliciren sich daher zu bis jetzt quantitativ nicht zu analysirenden Processen.

Die von chlorophyllhaltigen Pflanzentheilen vollführte Kohlensäurereduction wird von allen neueren Forschern in innige Beziehung zu jenem Pigmentstoff und seinen fast constanten Begleitern im Zellinhalt der Pflanze, dem Amylum und Wachs, gebracht, ohne dass über das Detail des Processes Sicheres eruirt wäre. Neben der ausnahmslos feststehenden Thatsache, dass nur den Blattgrün enthaltenden Theilen jenes Vermögen zukommt, und die einzelne an sich unversehrte, aber aus ihrem Parenchymverband gesonderte Zelle dasselbe noch einige Zeit bewahrt, ist es interessant und für obige Annahme wichtig, dass der chlorophyllfreien Epidermiszellenlage grüner Pflanzentheile jenes Vermögen entschieden abgeht.

Die Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabscheidung nicht grüner Pflanzentheile zu jeder Zeit, und auch chlorophyllhaltiger bei Abschluss des Lichtes, wird nach bisher gemachten Erfahrungen, der einfachen Oxydation auch nicht lebender organischer Substanzen, durch den Sauerstoff der Luft, gleich geachtet.

Ueber eine Theilnahme des Stickstoffs der Luft am Gaswechsel der Pflanzen liegen keine zweifellosen Beobachtungen vor. *V—r.*

Athmen der Thiere (*respiratio*). Unter diese Bezeichnung gehören hauptsächlich diejenigen Vorgänge, mittelst welcher einerseits der für die Lebensthätigkeiten erforderliche Sauerstoff aus dem umgebenden Medium in den thierischen Organismus übergeführt wird, und andererseits die im Organismus als Endproduct vital-chemischer Umsetzungen gebildete Kohlensäure in jenes Medium austritt.

Dieses umgebende Medium ist entweder ein gasförmiges Fluidum die atmosphärische Luft, oder ein tropfbarflüssiges mit den Gasen jener imprägnirtes, das Wasser. Im Princip der Respiration wird durch die Differenz jener Medien nichts Wesentliches geändert. Der atmosphärische Sauerstoff ist in dem Thieren zur Respiration dienenden Wasser in etwas grösserem Verhältniss zum Stickstoff vorhanden, als in der Atmosphäre selbst (s. Atmosphäre).

Der, namentlich seiner chemischen Dignität nach, durch alle Thierclassen ziemlich einheitliche Act der Respiration wird, anatomisch-physiologisch betrachtet, in mannigfach modificirter Weise ausgeführt. Bei den möglichst einfach construirten animalischen Organismen, den Infusorien und den sogenannten Protozoen, von denen erstere

Digitized by Google

oft als mit individueller Selbständigkeit begabte einfache Zellen erscheinen, findet ein en- und exosmotischer Gasaustausch des Zellinhaltes mit dem umgebenden Wasser statt. Sauerstoff dringt durch die Zellmembran ein, Kohlensäure auf demselben Wege aus dem Zellinhalt nach aussen; die ganze Körperoberfläche versieht hier die Respiration. — Mit der stufenweise anwachsenden Complicirtheit des Thierleibes werden specielle dem Gaswechsel dienende Apparate nothwendig. Während noch bei den meisten Formen der sogenannten regulär gebildeten Thiere die ganze Körperoberfläche der Athmung vorsteht, begegnen wir in den Kiemen der Schalthiere, den Trachenen der Insecten schon besonderen Athmungswerkzeugen, die stellenweise fast ausschliesslich, meist aber wohl unterstützt durch eine ausgedehnte respiratorische Function der Oberfläche, dem Athmungsgeschäfte dienen. Die Bedeutung der Oberhaut als Respirationsorgan sinkt bei den höheren Thieren auf ein Minimum, das für einige begleitende Momente der Athmung von Wichtigkeit, für den eigentlich respiratorischen Sauerstoff- und Kohlensäureaustausch aber verschwindend ist.

Dem oben kurz angedeuteten Athmen der selbständigen Thierzelle begegnen wir wieder in den der Respiration angehörigen Vorgängen des complicirtesten Thierleibes des Wirbelthierkörpers. Für die einzelnen Zellen und die ihnen entsprechenden Gewebselemente ist gewissermaassen das Blut der Capillaren, welches sie bespült, oder der in ähnlicher Abhängigkeit vom Blute, wie jene Gewebselemente selbst, stehende Parenchymsaft das Medium, aus welchem sie nach endosmotischen Gesetzen ihren Sauerstoff schöpfen, an welches sie ihre Kohlensäure abgeben. Dieses Blut wird vom Herzen durch eine meistens vollkommen doppelte Bahn, der grosse und der kleine Kreislauf genannt, getrieben. Nachdem es in dem grossen Kreislauf dem Stoffwechsel der Organe, der Respiration der Zellen, gedient hat, gelangt es ärmer an freiem Sauerstoff, reicher an Kohlensäure in die rechte Herzhälfte, strömt von dieser aus durch ein Capillargefässsystem (das des kleinen Kreislaufs), welches den feinsten membranösen Ausbreitungen der Respirationsorgane anliegt, und tritt hier in endosmotischen Verkehr mit einer, durch rasche Erneuerung stets sauerstoffreichen, kohlensäurearmen, gasförmigen oder in Wasser diffundirten Atmosphäre. Abgabe von Kohlensäure, Aufnahme von Sauerstoff sind die wesentlichsten Resultate des durch die membranösen Zwischenwände hierdurch erfolgten Diffusionsvorganges; das geathmet habende Blut tritt in das linke Herz ein, um bald abermals im grossen Kreislauf der Respiration der Zellen mit seinem Sauerstoffreichthum und seiner Affinität zur Kohlensäure zu dienen.

Die hier in allgemeinen Umrissen gezeichneten Vorgänge sind bei dem Menschen und den höher organisirten Thieren vielfach mühevollen Untersuchungen unterworfen, deren chemische Resultate zwar manchen für die Lehre vom Stoffwechsel erspriesslichen Aufschluss gegeben haben, dennoch aber mit den übrigen Gebieten der physiologischen Chemie im Stadium erster Kindheit stehen. Die Kenntniss der Chemie des thierischen Athmens ist in der neueren Zeit besonders gefördert durch die Arbeiten von Scharling[1]), Andral und

---

[1]) Scharling, Liebig u. Wöhler's Annal. Bd. XLV, S. 214 u. Bd. LVII, S. 1.

Digitized by Google

Gavarret [1]), Vierordt [2]), Regnault und Reiset [3]). Barral [4]), Becher [5]).

Bei dem Menschen und den Repräsentanten der ausschliesslich oder doch vorzugsweise in der freien Atmosphäre athmenden Wirbelthiere, den Säugern, Vögeln und Amphibien finden sich sackförmige, vielfächerige luftführende Organe mit contractilen Wandungen eingeschlossen in Skeletttheile, deren Wände der Einwirkung willkürlicher Muskeln unterworfen, das umschlossene Athmungsorgan, die Lunge, einer bis zu einem gewissen Grade willkürlichen Erweiterung und Verengerung fähig machen. Diese Erweiterung und Verengerung, meist rhythmisch und unwillürlich (instinctiv) erfolgend, bedingt einen beständigen Wechsel der in den Lungen enthaltenen mit der äusseren Luft durch den Zugang des sackförmigen Organs, den Kehlkopf und die Luftröhre (In- und Exspiration).

Um zu einer genauen Kenntniss der qualitativen und quantitativen Veränderungen, welche die Luft durch das Athmen erleidet, zu gelangen, sind, mit oft sehr complicirten Apparaten, von den meisten der oben citirten Forscher über Respiration Untersuchungen angestellt, deren Methode und Detail in den betreffenden Werken selbst, sowie in den Handbüchern der physiologischen Chemie und der Physiologie einzusehen ist. Es hat sich mit Bestimmtheit ergeben, dass durch den Wechselverkehr der eingeathmeten Luft mit dem Blute der ersteren ein etwas grösseres Quantum Sauerstoff entzogen, als Kohlensäure an dieselbe abgegeben wird (in einem Volumen Kohlensäuregas ist bekanntlich das gleiche Volumen Sauerstoff enthalten; das Verhältniss von dem durch das Athmen absorbirten Sauerstoff zur ausgeschiedenen Kohlensäure ist ungefähr wie 1,0 : 0,850). Dieser im Ueberschuss über die exspirirte Kohlensäure aufgenommene Sauerstoff ist, nach ziemlich sicheren Annahmen, theilweise in einer geringen Menge durch die Haut ausgeschiedener Kohlensäure enthalten, theilweise wird er in dem zweiten Endproduct der Oxydation im Thierkörper in der Bildung von Wasser aufgehen.

Diese eben berührten Veränderungen des Sauerstoff- und Kohlensäuregehaltes der geathmeten Luft sind jedoch, wenn auch die wichtigsten, nicht die ausschliesslichen chemischen Veränderungen derselben. Innerhalb der Luftwege mit stets feuchten blutbespülten Membranen in Berührung, muss die von Wassergas selten gesättigte inspirirte Luft, unter dem begünstigenden Einfluss der meist hohen Körpertemperatur der luftathmenden Thiere, eine mehr oder minder bedeutende Menge desselben aufnehmen und fortführen. Genaue Bestimmungen ferner haben festgestellt, dass sehr gewöhnlich, namentlich aber bei stickstoffreicher animalischer Nahrung eine kleine Quantität von freiem Stickstoff aus dem Blute in die Lungenluft übertritt (Boussingault [6]), Regnault und Reiset), während nach früheren Untersuchungen die Meinungen, ob Stickstoff bei dem Respirationsprocess absorbirt oder

---

[1]) Andral u. Gavarret, Ueber die durch die Lungen ausgeathmete Kohlensäuremenge. — [2]) Vierordt, Physiologie des Athmens. Karlsruhe 1845. — [3]) Regnault u. Reiset, Annal. de chim. et de phys. 1849. — [4]) Barral, Statique chimique des animaux. Paris 1850. — [5]) Becher, Studien über die Respiration. Züricher Mittheilungen 1855. — [6]) Boussingault, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXI, p. 113 et 128, et [3.] T. XI, p. 433, et T. XII, p. 153.

Digitized by Google

secernirt werde, getheilt waren. Marchand hat ausserdem nachgewiesen, dass die Exspirationsluft stets Spuren von Stickstoff in der Form von Ammoniak enthält. Endlich möchte hier noch der Ort sein, zu erwähnen, dass manche leichtflüchtige Ingesta, deren Zersetzung im Organismus nur unvollständig erfolgt ist (Aether, Alkohol, flüchtige Oele, Camphor etc.), welche auf dem Wege der Digestion, der Injection oder der endermatischen Anwendung dem Blute zugeführt wurden, ausser ihnen aber bisweilen abnorme gasförmige Zersetzungsproducte des kranken Körpers (kohlensaures Ammoniak in der Urämie) zum grossen Theil durch die Lungenausscheidung den Organismus verlassen (Ausdünstung); dass andererseits jene flüchtigen Verbindungen, der Inspirationsluft beigemischt, durch die Athmung dem Blute zugeführt werden (Chloroformathmung, giftige Gase etc.).

Die quantitativen Verhältnisse der normalen Respiration gestalten sich, nach Scharling, für einen erwachsenen Mann ungefähr folgendermaassen:

Gewicht der in 24 Stunden excernirten Kohlensäure
= 867 Grm. oder Volumen 443409 CC.
Gewicht des in 24 Stunden absorbirten Sauerstoffs
= 746 Grm. oder Volumen 520601 CC.
Gewicht des in 24 Stunden ausgeschiedenen Wassers
= 320 — 400 Grm.

Ueber den Umfang der Veränderungen, die die Luft durch die respiratorischen Vorgänge erleidet, sind ebenfalls vielfache Untersuchungen angestellt. Bei weitem nicht aller Sauerstoff, welcher überhaupt in das Lungencavum gelangt, wird auch vom Blute absorbirt, im Gegentheil ist die Menge des absorbirten, gegen die des unverändert mit der Exspiration wieder ausgestossenen ziemlich unbedeutend. Aeltere Untersuchungen von H. Davy, Allen und Pepys, Menziés, Prout constatirten in der ausgeathmeten Luft 4 bis 8 Proc. Kohlensäure, nach neueren Untersuchungen von Vierordt schwankt jener Kohlensäuregehalt zwischen 3 und 5 Proc.; das aus der atmosphärischen Luft durch die Athmung fortgenommene Sauerstoffvolumen ist, nach oben angeführten Angaben, ein etwas grösseres. Das Schwankende der Angaben erklärt sich aus der Schwierigkeit, genaue Resultate der Untersuchung exspirirter Luft für längere Dauer einer möglichst normal von Statten gehenden Respiration zu gewinnen. An Thieren sind von Regnault und Reiset bewundernswerthe Untersuchungen in dieser Richtung angestellt, Untersuchungen, denen freilich nur der Gesammtgaswechsel des Thierkörpers, nicht die seinen Hauptfactor bildende Lungenfunction ausschliesslich, unterworfen werden konnte. Die Details dieser Untersuchungen finden sich in dem oben citirten Werke und vorzugsweise in dem Lehrbuch der Physiologie von Ludwig, Band II.

Für den physiologisch-chemischen Theil der Lehre von der Respiration von grösster Wichtigkeit sind die Veränderungen, welche das Blut durch seinen Wechselverkehr mit der Athmungsluft erleidet, und in den Vordergrund dieses, mit der ganzen chemischen Lehre vom Blute erst sehr oberflächlich bekannten Gebietes der Lehre vom Stoffwechsel, drängt sich die Frage nach der Form, in welcher sich die bei der Athmung betheiligten Gase im Blute vorfinden. Dass das Blut wie das Wasser und wässerige Lösungen organischer und unorganischer

Digitized by Google

Verbindungen ein gewisses Lösungsvermögen für Gase besitzt, ist durch das Experiment bewiesen. Nach früheren Untersuchungen mit einander oft widersprechenden Resultaten, hat Magnus[1]) entschieden dargethan, dass ausser Sauerstoff und Kohlensäure auch Stickstoff im Blute gelöst enthalten sei. Untersuchungen von Blut in Venen, also kurz vor der Einwirkung der Respiration, und von Blut aus Arterien, also bald nach jener, ergaben, nach Magnus, einen fast gleichen Gehalt an Stickstoff. Nach demselben Forscher kommen auf 16 Volume Kohlensäure im arteriellen Blut 6, auf die gleiche Menge Kohlensäure im venösen Blut etwa 4 Volume freien Sauerstoffs. Nach Magendie ferner enthält venöses Blut 78 Proc. seines Volumens an gasförmiger Kohlensäure, arterielles dagegen 66 Proc. Die in den Lungen vor sich gehende Kohlensäureabscheidung aus dem Blut betrifft also nur ungefähr $^1/_7$ seines Gehaltes an diffundirtem Kohlensäuregase.

Die ältere Auffassung, nach welcher die Lungen nicht sowohl das Organ für Vermittelung des Gaswechsels im Körper, sondern auch der Hauptheerd der mit einer Verbrennung so häufig verglichenen Oxydation des Blutes sein sollten, hat, wie das aus der oben gegebenen Skizze des Athmungsvorganges erhellt, der geläuterteren Ansicht von einer, nicht bloss durch das ganze circulirende Blut, sondern durch alle vital functionirenden Parenchyme verbreiteten, mit der Lebensthätigkeit Hand in Hand gehenden, stufenweisen Zersetzung weichen müssen. Die Ansicht, dass der in einem Moment durch die Respiration in das Blut übergeführte Sauerstoff, nach rascher Vollendung seiner Mission zu oxydiren, in einem der nächsten Momente in der Kohlensäure der Exspirationsluft wieder entweiche, ist längst als beseitigt anzusehen; von tieferer Bedeutung aber ist die Frage: ob ein Theil des dem Blute zugeführten Sauerstoffs schon innerhalb der Lungencirculation in chemische Verbindung mit Bestandtheilen des Blutes tritt. Magnus, Marchand, Liebig und Lehmann haben dies wahrscheinlich gemacht und zugleich die rothen Blutkörperchen als die vorzugsweisen Träger dieses chemisch gebundenen Sauerstoffs bezeichnet. Die dunklere Färbung des venösen Blutes, gegenüber der des arteriellen, früher gröblich auf überwiegenden Kohlenstoffgehalt bezogen, rührt nach den Untersuchungen der genannten Forscher von der differenten Einwirkung der bei dem Athmungsvorgange besonders betheiligten Gase auf die Form der die Blutfärbung tragenden Blutkörperchen her. Durch Hineinleiten von Kohlensäure in aus dem Thierkörper entleertes hellrothes, arterielles Blut kann man demselben die dunklere Färbung des venösen ertheilen, und umgekehrt durch Hineinleiten von Sauerstoff dem venösen die des arteriellen. Anderweitige auf analytischem Wege gefundene Differenzen der arteriellen und venösen Blutbestandtheile haben vielfache Muthmaassungen, aber keinen exacten Aufschluss über respiratorische Einflüsse ergeben. Den verschiedentlich interpretirten Untersuchungsresultaten von Magnus[2]) sind in neuester Zeit von Harley[3]) in Bunsen's Laboratorium angestellte Beobachtungen gefolgt, welche der chemischen Absorption des Sauerstoffs durch das

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXXVI, S. 685. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XXXVI, S. 685 Bd. LVI, S. 177. Lehmann's phys. Chem. Bd. II, S. 159 u. ff. — [3]) Harley Ueber die chemische Veränderung des Blutes bei der Respiration; Virchow's Archiv Bd. XI, S. 107.

Digitized by Google

Blut bedeutend weitere Grenzen stecken als Magnus' Versuche. Harley liess mit Sauerstoff gesättigtes Blut mit atmosphärischer Luft unter Verschluss in Berührung, und fand, dass von diesem Blut noch eine bedeutend grössere Sauerstoffmenge aus jener Luft aufgenommen wurde, als in der während des Contactes gebildeten und abgeschiedenen Kohlensäure enthalten war; ausserdem sucht Harley eine entschiedene Affinität einzelner Blutbestandtheile, namentlich des Fibrins, Albumins und Hämatins zu Sauerstoff, noch bevor an eine faulige Zersetzung jener Körper zu denken ist, nachzuweisen. In wie weit die Harley'schen Resultate auf die Respirationsvorgänge Anwendung finden dürfen, ist noch abzuwarten.

Bei den mittelst Lungen oder Kiemen athmenden Thieren ist der Gasaustausch des Organismus an jene Respirationsorgane fast ausschliesslich gebunden. Der Sauerstoffaufnahme durch die allgemeine Körperdecke setzt der Ueberzug dieser die hornartige Epidermisschicht wohl absoluten Widerstand entgegen, und eine Kohlensäureaushauchung erfolgt ohne Zweifel nur in dem wenig umfänglichen Grade, welcher durch Diffusionssättigung der von den Hautdrüsen secernirten, wässerigen Abscheidungen mit jenem Gase möglich ist. In ähnlicher Weise wird ein Theil Kohlensäure durch andere Secretionen, z. B. den Urin, aus dem Blute fortgeführt. Einem Capitel der Physiologie der Zukunft, der Lehre vom Gesammtgaswechsel des Organismus, liegt es ob, die Verhältnisse dieser Gasabsonderungen zu den durch die Respirationsorgane erfolgenden genauer festzustellen. Einer Erwähnung dieser Theilnahme der allgemeinen Oberflächen und der Schleimhautsysteme an den Athmungsvorgängen bedurfte es hier deshalb, weil nach weiter oben gegebenen Andeutungen der Gaswechsel durch die ganze Körperoberfläche für manche Repräsentanten niederer Thierclassen der einzig existirende ist. Die Bezeichnung Hautathmen begreift diesen Gaswechsel niederer Thiere sammt den erwähnten exspiratorischen Functionen der Haut höherer Thierorganismen unter sich, mit Zuhülfenahme einer nur sehr schwachen Analogie.

Die Kiemenform der Respirationsorgane ist eine für die chemische Bedeutung des Processes der Lungenform ziemlich gleiche. Die Gefässausbreitungen, anstatt, wie bei den Lungen der Oberfläche vielfächeriger Luftsäcke anzuliegen, bedecken gefranzte membranöse Ausbreitungen, die der beständig oder rhythmisch sich erneuernden Bespülung des gashaltigen Wassers ausgesetzt sind. Ueber die quantitativen Verhältnisse der durch Kiemen und der mit der einfachen, oder mehr oder weniger complicirt gebauten Körperoberfläche athmenden niederen Thiere sind noch keine Untersuchungen gemacht. — Die dem Pflanzenathmen analoge Sauerstoffentwickelung eines niederen Organismus der Salzsoole, von Wöhler entdeckt, möchte diesen Organismus trotz mancher Thierähnlichkeit unter die Pflanzen verweisen lassen.

Eine Atmosphäre, der ein gewisses Quantum Sauerstoff, als dessen Normalmenge ohne Zweifel die in der gewöhnlichen atmosphärischen Luft enthaltene Quantität angesehen werden muss, abgeht, ist entweder einfach irrespirabel oder wirkt geradezu giftig je nach ihren Bestandtheilen; das erstere ist z. B. bei Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphären der Fall; als Beispiele giftiger Atmosphären können unter den häufigeren Vorkommnissen die an Kohlenoxydgas und Kohlensäure reichen dienen. *V—r.*

Digitized by Google

Atlaserz syn. mit faserigem Malachit.

Atlasstein, Atlasspath *Satin-spar*, ein feinfaseriger kohlensaurer Kalk von Cumberland, bis jetzt gewöhnlich als zum Aragonit gehörend betrachtet, ist, nach H. Rose, seiner Härte und dem specif. Gewicht nach bestimmt Kalkspath. *Fe.*

Atmerythrin hat Kane [1]) ein in rothen Dämpfen sich verflüchtigendes, zu röthlich grünen Blättchen condensirbares Product genannt, welches sich bei der trockenen Destillation von Litmylinsäure (Erythrolitmin), und von Litmussäure (Gemenge von Azolitmin und Spaniolitmin) mit Kalk bilden soll. *Fe.*

Atmidoskop, ein Apparat von Babinet [2]) die Stärke der Verdampfung nachzuweisen.

Atmosphäre, Atmosphärische Luft (von ἀτμὸς, Dunst, Dampf und σφαῖρα, Kugel). Atmosphäre nennt man zunächst die den Erdkörper umgebende Gashülle, vorzugsweise bestehend aus Stickstoffgas, Sauerstoffgas, Wasserdampf und Kohlensäure. Ferner gebraucht man den Ausdruck Atmosphäre für die gasförmige Hülle eines Weltkörpers überhaupt. Endlich bezeichnet man mit demselben Worte auch die gasförmige Umgebung, in welche starre oder tropfbarflüssige Körper versetzt sind. Vermöge einer eigenthümlichen anziehenden Kraft (vergl. den Art. Absorption) üben solche Körper einen verdichtenden Einfluss auf ihre gasförmige Umgebung aus, so dass starre Substanzen ihre Oberfläche mit einer verdichteten Hülle derselben überkleiden, tropfbarflüssige Körper sich durch ihre ganze Masse damit beladen.

Die Lufthülle der Erde ist von dem umfassendsten Einfluss auf den Zustand der Erdoberfläche. Einzelne ihrer Bestandtheile wirken mit bei der Verwitterung der Gesteinsmassen, unterhalten die Verwesungs- und Verbrennungsprocesse und bilden ferner die wesentlichste Bedingung für die Functionen des Pflanzen- und Thierlebens. Die Atmosphäre ist die hauptsächlichste Trägerin der Schallwellen; sie mässigt die Wirkung des Sonnenlichtes und mildert die Uebergänge der Finsterniss der Nacht in die Helligkeit des Tages durch die Dämmerung; sie erhöht den erwärmenden Einfluss der Sonne auf die Erdoberfläche und ist der Sitz der für die organische Schöpfung so bedeutungsvollen Witterungserscheinungen, unter welchen der Wechsel der Temperatur im Laufe des Tages und Jahres, die Winde, die Aenderungen im Feuchtigkeitszustande und die wässerigen Niederschläge die wichtigsten sind.

I. Physikalische Eigenschaften der Atmosphäre.

1. **Die Schwere und die Gestalt der Atmosphäre.** Die Luft wird, wie jeder andere Körper, von dem Erdkörper angezogen; sie übt demzufolge einen Druck auf die Unterlage aus, d. i. sie besitzt Schwere. Den directesten Beweis für die Schwere der Luft erhält man durch zweimalige Wägung eines Glasballons, das einemal, wäh-

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. IX, p. 656; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI. S. 324. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXVII, p. 529.

rend er mit Luft gefüllt ist, das anderemal, nachdem er mittelst der Luftpumpe möglichst luftleer gemacht wurde.

Vermöge ihrer Eigenschaft der Schwere lagert sich die Luft in einer concentrischen Schicht um den Erdkörper, auf dessen Oberfläche sie einen Druck ausübt. Was den statischen Gleichgewichtszustand dieser Lufthülle von demjenigen einer tropfbarflüssigen Masse unterscheidet, rührt von der allen gasförmigen Substanzen eigenthümlichen Expansivkraft her, vermöge welcher ihre Theile sich möglichst weit von einander zu entfernen streben, während sie zugleich unter Anwendung einer hinreichenden Gegenkraft sich weit stärker verdichten lassen als tropfbarflüssige Körper. Die tieferen der Erdoberfläche zunächst gelegenen Schichten der Atmosphäre sind unter dem Drucke der auf ihnen lastenden höheren Schichten am stärksten verdichtet; je höher hinauf, desto freieres Spiel hat die Expansivkraft, desto mehr verdünnt sich die Luft. Nur durch die Abnahme der Temperatur mit zunehmender Höhe wird diesem Expansionsbestreben eine Grenze gesetzt.

Das nach Archimedes benannte Gesetz, wonach ein Körper, welcher in eine Flüssigkeit getaucht ist, soviel weniger wiegt, als das Gewicht der verdrängten Flüssigkeit beträgt, findet auch auf die von der atmosphärischen Luft umgebenen Körper Anwendung. Zwei Körper von ungleichem Volumen, wie z. B. ein mit Luft gefüllter, aber gegen die umgebende Luft abgeschlossener Glasballon und ein Messinggewicht, welche an einem empfindlichen Wagebalken ins Gleichgewicht gebracht sind, behaupten dieses Gleichgewicht nicht mehr, wenn der Apparat unter die Glocke der Luftpumpe gebracht und die Luft ausgepumpt wird. Der Glasballon kommt ins Uebergewicht und sinkt, weil sein vorher in der Luft erlittener Gewichtsverlust, der nunmehr in Wegfall kommt, beträchtlicher war, als derjenige des Messinggewichtes. Es kann dieser Versuch als ein weiterer Beweis für die Schwere der Luft selbst angesehen werden und er zeigt zugleich, dass bei genauen Wägungen, welche in der Luft ausgeführt werden, auf diesen Umstand Rücksicht genommen werden muss (vergl. den Art. Wägen). Vermöge des angeführten Gewichtsverlustes wirkt auf Körper, deren Totalgewicht geringer ist als dasjenige eines gleichen Volumens atmosphärischer Luft, eine Kraft des Auftriebs, vermöge deren sie in der Atmosphäre aufsteigen, bis sie in eine Schicht gelangt sind, in welcher das verdrängte Luftvolumen so schwer ist als der Körper selbst. In dieser Schicht schweben oder schwimmen sie. So verhalten sich z. B. Ballons aus dünnem, aber luftdichtem Zeuge, welche mit erhitzt gehaltener atmosphärischer Luft, mit Wasserstoffgas oder Kohlenwasserstoffgas gefüllt sind. Die Luftreisen in solchen Ballons, welche bereits bis zu gleicher Höhe mit den höchsten und völlig unzugänglichen Gebirgsgipfeln der Erde geführt haben, sind zur Erforschung der Abnahme der Temperatur und des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft mit zunehmender Höhe benutzt worden.

Die anziehende Kraft der Erde wirkt auf die auf der Meeresfläche ruhende Luft in stärkerem Grade an den Polen als am Aequator; einmal darum, weil die Erde keine Kugel, sondern ein an den Polen abgeplattetes Sphäroid, mithin die Luft an der Meeresfläche in höheren Breiten dem Mittelpunkt der Anziehung näher ist als in der Nähe des Aequators, ferner und zumeist aber darum, weil die aus der Axendre-

Digitized by Google

hung der Erde entspringende Centrifugalkraft, welche der Schwere direct entgegenwirkt, an den Polen gänzlich fehlt, nach den niederen Breiten hin zunimmt und am Aequator selbst ihren grössten Werth erreicht. Ungeachtet dieser ungleichen Wirksamkeit der Schwerkraft würde, wenn die Atmosphäre nicht durch anderweite Ursachen verhindert würde im Zustande statischen Gleichgewichtes zu beharren, der Druck der Atmosphäre an der Meeresfläche in allen Breiten gleich sein, weil der Druck einer Flüssigkeit nicht allein senkrecht abwärts, sondern, vermöge der vollkommenen Beweglichkeit der Theilchen, nach allen Seiten hin in vollkommen gleicher Stärke wirkt und somit in dem nämlichen Niveau alle Verschiedenheiten sofort sich ausgleichen müssten. Zugleich leuchtet aber ein, dass an den Orten intensiverer Schwerkraft, also in höheren Breiten, zur Herstellung des nämlichen Druckes eine Luftsäule von verhältnissmässig geringerer Höhe genügen muss, so dass die Atmosphäre auch dann, wenn sie aller Orten gleiche Temperatur besässe, die Gestalt einer sphäroidalen Hülle haben würde, deren Dicke unter dem Aequator am grössten wäre. Die Ungleichheit in der Höhe der Atmosphäre am Aequator und an den Polen wird aber durch die grosse Verschiedenheit der Temperatur noch vermehrt.

Welche Dimensionen die sphäroidale Lufthülle besitze, d. h. wie hoch die Atmosphäre über einem jeden Punkte der Erdoberfläche sei, ist ungeachtet vielfältiger Bemühungen noch nicht ausgemittelt. Laplace hat bemerkt, dass die Luft sich jedenfalls nicht weiter als bis zu der Grenze erstrecken könne, wo die Centrifugalkraft der Luftpartikelchen ihrer Schwere gleich sei. Allein eine Höhe von mehr als drei Erdhalbmessern, wie sie sich aus jenem Satze ergeben würde, hat die Atmosphäre sicher nicht. Auch sieht man ein, dass die Gleichheit vielmehr zwischen der Schwere der Lufttheilchen einerseits und der Summe aus der Centrifugalkraft und der Abstossung der Theilchen andererseits bestehen müsse. Nun hat man aber über die Grösse der Expansivkraft der Luft in grossen Höhen darum kein Urtheil, weil diese von der Temperatur abhängig, das Gesetz der Temperaturabnahme in der Höhe aber noch unbekannt ist. Je nachdem man in dieser Beziehung die eine oder die andere Hypothese zu Grunde legte, hat man die Höhe der Atmosphäre über dem Aequator zu 7 oder zu 27 geographischen Meilen gefunden. Endlich ist aus der Beobachtung der Zeit, zu welcher an einem heiteren Abend die Grenze der Dämmerung das Zenith erreicht, und aus dem Sonnenstande zu dieser Zeit, unter Zugrundelegung des Reflexionsgesetzes, die Höhe der Atmosphäre zu 9,5 bis 10 geogr. Meilen bestimmt worden. Freilich ist diese Berechnung auf die unbewiesene Annahme gegründet, dass das Licht von der ohnehin nicht scharf bestimmbaren Dämmerungsgrenze nach nur einmaliger Reflexion zu dem Beobachter gelange.

Die mannigfachen Erscheinungen, in welchen die Wirkung des atmosphärischen Druckes sich ausspricht, sollen hier nicht aufgezählt werden. In dem Saugrohr einer Pumpe, in welchem ein luftdicht schliessender Kolben aufwärts gezogen wird, folgt das Wasser, durch den auf den äusseren Wasserspiegel wirkenden Luftdruck gehoben, dem Kolben bis zu einer Höhe von etwa 32 Pariser Fuss oder 10 Metern, und es kann mithin eine Wassersäule von dieser Höhe als ein Maass des atmosphärischen Druckes angesehen werden. Bequemer zu diesem Zwecke ist das 13,6mal schwerere Quecksilber, da nach hydrostati-

Digitized by Google

schen Gesetzen eine 13,6mal kürzere Säule dieser Flüssigkeit dem Luftdrucke das Gleichgewicht hält. Das Barometer, welches von Toricelli ersonnen und von dessen Schüler Viviani im Jahr 1643 zuerst ausgeführt wurde, ist jetzt das allgemein angewendete Instrument zur Messung des Luftdruckes. Der mittlere Barometerstand am Spiegel des Meeres ist zwar wegen mannigfacher Nebeneinflüsse nicht in allen Breiten gleich; man hat aber den mittleren Stand unter dem 45° nördl. Breite, nämlich eine Säule von 760^{mm} Höhe, im Allgemeinen als das Normalmaass des Luftdruckes an der Meeresfläche angenommen. Hiernach lastet, vermöge des atmosphärischen Druckes, auf der Grundfläche eines Quadratcentimeters ein Gewicht von 1033,3 Grammen, auf der Grundfläche eines Quadratdecimeters also ein Gewicht von 103,33 Kilogrammen.

Es kann hiernach auf den ersten Blick allerdings auffallen, dass der menschliche Körper bei einer Oberfläche von ungefähr 150 Quadratdecimetern einen atmosphärischen Druck von 15500 Kilogrammen zu tragen hat und es hat dieser Umstand in der That Veranlassung gegeben, den Luftdruck ganz zu läugnen. Es ist indessen unzweifelhaft, dass unsere ganze Organisation so beschaffen ist, dass sie diesen Luftdruck nicht nur erträgt, sondern dass sie bei einem merklich geringeren Druck gar nicht bestehen kann. Nach W. und E. Weber's Erfahrungen werden die Köpfe der oberen Bein- und Armgelenke nur durch den Luftdruck in ihren Pfannen erhalten; der Muskeldruck, welcher das Blut im Gefässsystem umtreibt, würde es an Stellen, welche nicht mit dicker Haut bedeckt sind, nach Aussen pressen ohne den entgegenwirkenden atmosphärischen Druck. Beim Ansteigen zu grossen Höhen, im Luftballon oder in hohen Gebirgen, stellt sich Missbehagen ein und das Blut tritt aus den Lippen, dem Zahnfleisch und an den Augen aus.

Es war eine schöne Bestätigung der Toricelli'schen Lehre von dem Luftdruck, als Perrier im Jahre 1648 auf Anrathen Pascal's durch eine Besteigung des Puy-de-Dôme bewies, dass die Höhe der Quecksilbersäule im Barometer, welche dem Luftdrucke das Gleichgewicht hält, mit zunehmender Erhebung über das Niveau des Meeres abnimmt. Aus dem Mariotte'schen Gesetze (vergl. 1ste Aufl. Bd. V, S. 137), nach welchem die Dichte der Luft sich direct verhält wie der auf ihr lastende Druck, folgt, dass bei Zunahme der Höhe in arithmetischer Progression die Dichte der Luft in geometrischer Progression abnehmen muss. Die Höhenunterschiede zweier Punkte in denselben Verticalen würden sich hiernach verhalten wie die Unterschiede der Logarithmen der an beiden Punkten beobachteten Barometerstände. Wäre die Temperatur der Luftsäule zwischen beiden Punkten durchgängig gleich 0° C., so hätte man den Unterschied der Briggs'schen Logarithmen der auf 0° C. reducirten Barometerstände (vergl. den Art. Barometer) an beiden Stationen mit der Zahl 18382 zu vervielfachen, um den gesuchten Höhenunterschied in Metern ausgedrückt zu erhalten. Durch die niedrigere Temperatur der höher gelegenen Luftschichten wird deren Dichte vermehrt; man kann sich indessen doch des angegebenen Rechnungsverfahrens bedienen und muss nur den gefundenen Höhenunterschied um so viel vermehren oder vermindern, als eine Luftsäule von dieser Länge sich durch Erwärmen oder Abkühlen von der Temperatur 0° C. auf die zur Zeit der Beobachtung wirklich herrschende

Digitized by Google

mittlere Temperatur der Luft zwischen beiden Beobachtungsstatione verlängern oder verkürzen würde. Da man diese mittlere Temperatu nicht wohl ausmitteln kann, so bedient man sich als Näherungswerth des Mittels zwischen den Lufttemperaturen an den beiden Beobach tungsstationen.

2. Die Temperatur der Atmosphäre. Der statische Gleicl gewichtszustand, wie er bis jetzt vorausgesetzt wurde, existirt in de Lufthülle unseres Erdkörpers zu keiner Zeit. Die mannigfaltigen Stö rungen des Gleichgewichtes, welche durch die Einwirkung der Son nenstrahlen in erster Linie, und durch ihren ungleichen Effect, je nach dem sie auf die starren oder die flüssigen Theile der Erdoberfläch treffen, in zweiter Linie hervorgerufen werden, sind zum Theil constan ter, zum anderen Theil periodisch ab- und zunehmender und zum letzte Theile so unregelmässiger Natur, dass eine Gesetzmässigkeit dari noch nicht hat nachgewiesen werden können.

Die Sonnenstrahlen üben ihren erwärmenden Einfluss auf die At mosphäre in dreifach verschiedener Weise aus. Ehe sie zur Erdober fläche selbst gelangen können, müssen sie die Atmosphäre durchdringen sie gehen durch die höheren, so äusserst dünnen und durchsichtige Schichten ohne merklich absorbirt zu werden, also auch ohne merkli chen erwärmenden Einfluss; dieser tritt aber in den dichteren und wasser dampfreicheren Schichten in der Nähe des Erdbodens stärker hervor so dass auch bei heiterem Himmel nur etwa sieben Zehntel der ganze auf die Grenze der Atmosphäre treffenden Menge von Wärmestrahle zur Erde selbst gelangen, bei nebliger und bewölkter Atmosphäre abe ein weit geringerer Antheil. Die unter dem Einfluss der auftreffende Strahlen erwärmte Erdoberfläche giebt zunächst Wärme durch Leitung an die unmittelbar sie bespülende unterste Luftschicht ab, nnd wenn auch die hier erwärmte Luft sich erhebt, so kann sich dieser Einfluss doch immer nur in verhältnissmässig sehr geringen Höhen geltend ma chen. Diejenige Wärme, welche in strahlender Form von der erwärm ten obersten Erdrinde in die Luft zurückgesendet wird, dringt zwa theilweise in die höchsten Höhen der Atmosphäre und in den leeren Himmelsraum — es ist dies die Ursache der Abkühlung während de Nacht und der niedrigen Temperatur der Wintermonate —, allein di untersten und dichtesten atmosphärischen Schichten halten von diesen dunkelen Wärmestrahlen einen verhältnissmässig noch grösseren Anthei zurück, als von den leuchtenden Wärmestrahlen der Sonne. Hierin allein ist die Ursache zu suchen, dass die Atmosphäre inmitten de entgegengesetzten Processe der Bestrahlung der Erde durch die Sonn und der Wiederausstrahlung der Wärme in den Himmelsraum der Erd oberfläche eine höhere Temperatur sichert, als diese, der Lufthülle völ lig entkleidet, besitzen würde.

Da die Atmosphäre Erwärmung und Abkühlung nur zum kleinen Theil durch directe Einwirkung der Sonne und directe Ausstrahlung in den Himmelsraum, zumeist dagegen durch Vermittelung der ober sten Schicht der Erde erfährt, so ist der Betrag der regelmässigen Temperaturschwankungen im Laufe des Tages und des Jahres sowohl als die mittlere Temperatur an einem gegebenen Orte, vorzugsweise von den für die Erdoberfläche gültigen Bestrahlungsgesetzen und von der physischen Beschaffenheit der Erdoberfläche an der betreffenden

Digitized by Google

Stelle abhängig. Ohne irgend in speciellere Erörterungen und Beschreibungen klimatologischer Verhältnisse einzugehen, sollen nur die Ursachen, welche die Temperaturverhältnisse bestimmen, im Allgemeinen angeführt werden.

Die Intensität der Bestrahlung ist dem Sinus des Winkels, unter welchem die Sonnenstrahlen auf die Erdoberfläche fallen oder, was das Nämliche sagt, dem Sinus der Sonnenhöhe proportional. Dies ist die hauptsächlichste Ursache des Temperaturunterschiedes der heissen, der gemässigten und kalten Zonen. Die Sonnenhöhe selbst und ihr Sinus schwanken im Laufe des Jahres für Orte unter dem Aequator, ferner in 45° Breite und endlich am Polarkreise, also unter 66,5° Breite, zwischen den folgenden Werthen:

	Aequator, 0° Br.	Gemässigte Zone, 45° Br.	Polarkreis, 66,5° Br.
Aenderung in der Sonnenhöhe am Mittag . .	90° bis 66,5°	68,5° bis 21,5°	47° bis 0°
Aenderung im Sinus der Sonnenhöhe	1 bis 0,917	0,930 bis 0,367	0,731 bis 0

Entsprechend den Schwankungen im Sinus der Sonnenhöhe sind diejenigen der Lufttemperatur im Laufe des Jahres in der heissen Zone am kleinsten, in der gemässigten Zone grösser und in der kalten Zone am bedeutendsten. Freilich tragen zu diesem Resultate noch mehrere andere Ursachen bei, insbesondere die ungleiche Länge des Tages und die verschiedene Dicke, welche die Sonnenstrahlen in der Atmosphäre zu durchlaufen haben. Die Schwankungen in der Tageslänge und in der Tiefe der zur Zeit des Mittagsstandes der Sonne durchstrahlten Atmosphärenschicht sind z. B. in den oben erwähnten geographischen Breiten die folgenden:

	Aequator, 0° Br.	Gemässigte Zone, 45° Br.	Polarkreis, 66°,5 Br.
Aenderungen der Tageslänge	12^h bis 12^h	$17,5^h$ bis $8,5^h$	24 bis
Dicke der durchstrahlten Schicht	10 bis 10,8 Meil.	10,75 bis 26,4 M.	13,6 bis 130 M.

Die Regelmässigkeit, sowohl der Temperaturabnahme im Allgemeinen vom Aequator nach höheren Breiten hin, als der Grösse der Temperaturschwankungen in der jährlichen und in der täglichen Periode, erleidet die beträchtlichsten Modificationen durch die ungleiche Erhebung der Länder über die Meeresfläche, sowie durch die ganz ungleiche Wirkung, welche die auffallenden Sonnenstrahlen hervorbringen, je nachdem sie auf entblösstes Erdreich und nackten Fels, oder auf mit üppiger Vegetation bedecktes Land, oder endlich auf die Flächen der Seen und Meere auftreffen.

Digitized by Google

Isolirte Gebirgsgipfel, welche hoch in die dünnere und kältere Luftregion ragen, vermögen nur wenig zu deren intensiverer Erwärmung beizutragen, während massenhafte Hochländer die mittlere Temperatur der sie bespülenden Luftschicht beträchtlich erhöhen. Die Unterschiede der Tag- und Nachttemperatur müssen in den Hochplateaus (welche zudem aus leicht ersichtlichen Gründen meist wasserarm sind) wegen der intensiveren Ein- und Ausstrahlung, welche die dünnere reinere Luft gestattet, beträchtlicher sein als in den Tiefländern.

Ueber weiten inselfreien Meeren, wo nicht regelmässige nach höherer oder niederer Breite gerichtete Meeresströmungen störend eingreifen, spricht sich die oben erwähnte Abhängigkeit der Temperatur von der geographischen Breite, also von der Höhe des Sonnenstandes am regelmässigsten aus, und die Schwankungen im Laufe des Jahres und des Tages sind weit geringer, als im Inneren wasserarmer Continente. Jener Einfluss des Meeres überträgt sich auf die angrenzenden Küstenländer, so dass ein allmäliger Uebergang von dem Seeklima durch das Küstenklima nach dem Binnen- oder Continentalklima stattfindet, wie sich dies z. B. in den folgenden Zahlen ausspricht, welche den Unterschied zwischen der Mitteltemperatur des wärmsten und kältesten Monates in Celsius'schen Graden an den nachbenannten, zwischen dem See- und Binnenklima eine stetige Kette bildenden Orten angeben:

	Temperaturunterschied des wärmsten und kältesten Monats.
Plymouth	9,7°
Paris	16,8
Frankfurt	19,2
Berlin	21,2
Warschau	23,5
Moskau	29,3
Kasan	34,1
Tomsk	35,9
Jakutzk	63,5

Von dem Wasser wird die einstrahlende Sonnenwärme bis zu grösseren Tiefen durchgelassen, während Erde und nacktes Gestein dieselbe in ihren oberflächigen Schichten sofort in fühlbare Wärme umsetzen. Das Wasser erfordert etwa 5mal mehr Wärme als die Gesteine, um sich um eine gleiche Zahl von Temperaturgraden zu erwärmen, und im gleichen Verhältniss muss das Wasser bei der Abkühlung mehr Wärme abgeben. Ein beträchtlicher Theil der Wärme, welche auf Wasser oder feuchtes, sumpfiges Erdreich einstrahlt, geht, indem er zur Bildung von Wasserdampf verwendet wird, welcher sich in die Luft erhebt, in den gebundenen unfühlbaren Zustand über und wird, wenn bei Wiederabkühlung der Luft der Sättigungszustand erreicht ist (vergl. den Art. Dampf), indem die Wasserdünste sich als Nebel, Regen oder Schnee niederschlagen, wieder frei, d. h. zu solcher Wärme, welche mit dem Thermometer nachweisbar ist und auf das Gefühl wirkt. Dies sind die Ursachen, welche die Extreme der Lufttemperatur, die im Inneren wasserarmer Länderstriche so fühlbar hervortreten, über dem Meere abschwächen. Der häufige Austausch zwischen den über dem Meere und über den von ihm bespülten Ländern ruhenden Luftmassen und der Umstand, dass die von den Wasserflächen auf-

Digitized by Google

gestiegenen Dämpfe erst über den Ländern sich tropfbar niederschlagen und ihre gebundene Wärme dort abgeben, bewirkt, dass die Küstenländer in abnehmendem Grade nach dem Inneren des Binnenlandes hin an der Gleichmässigkeit des Seeklimas participiren.

Die statische Ruhe, in welcher nach den Gesetzen der Schwere das Meer und die Atmosphäre beharren müssten, würde ohne Einwirkung der Sonnenwärme nur durch die zweimal täglich umlaufende Fluthwelle (erzeugt durch die Gravitation der Wasser- und Lufttheilchen gegen Sonne und Mond) gestört werden, eine Bewegung, welche in der Atmosphäre wegen der geringen Dichte der Luft unmerklich verlaufen würde. Ungleich bemerkbarer und mächtig in ihren Wirkungen auf das Klima sind die Strömungen im Meere und in der Atmosphäre, welche dem localen Uebergewicht der Erwärmung durch die Sonne ihre Entstehung verdanken. Die in der tropischen Zone erwärmten Gewässer verbreiten sich vermöge ihres geringeren specifischen Gewichtes nach Norden und Süden, um in der Tiefe von kälterem aus höheren Breiten zuströmenden Wasser ersetzt zu werden. Aber diese Ströme, durch die Gestalt des Meeresbodens und der Küsten mannigfach behindert und abgelenkt, verlaufen nicht nur übereinander, sondern haben ihr Bett, namentlich ausserhalb der Wendekreise, nebeneinander gefunden. Es ist bekannt, wie der aus dem Golf von Mexico hervordringende und danach benannte Aequatorialstrom der über den Küsten von Europa ruhenden Atmosphäre bis nach der Nordspitze von Norwegen hin eine höhere Temperatur ertheilt, als sie ausserdem der geographischen Breite nach besitzen würde, während eine aus dem nördlichen Eismeer kommende Polarströmung die Ostküsten von Nordamerika, eine aus dem südlichen Eismeer hervorkommende mächtige Strömung die Küste von Chili und Peru abkühlt.

Directer wirken natürlich die durch die Sonne in der Atmosphäre selbst eingeleiteten Strömungen, welche keineswegs aller Orten den unsteten, wechselvollen Charakter an sich tragen, wie in der nördlichen gemässigten Zone und namentlich über dem europäischen Festlande.

3. Bewegungen in der Atmosphäre. Winde. Mit der Erwärmung nach Sonnenaufgang beginnt an jedem Orte eine vertical aufwärts gerichtete Bewegung der am Boden erwärmten und dadurch ausgedehnten Luft, und dieser aufsteigende Luftstrom nimmt an Lebhaftigkeit bis zur Zeit der grössten Tageshitze zu. Die von ihm in die Höhe getragene Luft muss durch andere am Boden von allen Seiten der erwärmten Stelle zuströmende kältere und dichtere Luft ersetzt werden. Dies ist die allgemeine Entstehungsursache der Winde; aus ihr erklärt sich, warum in Gebirgsthälern der Luftstrom Morgens nach der Höhe, Abends nach der Tiefe gerichtet ist; warum an den Küsten Morgens Seewind herrscht, während Abends und Nachts der Wind vom Lande nach der See hin weht.

In umfassenderer Weise macht sich die aus der ungleichen Temperatur der verschiedenen Breitegürtel entspringende Bewegung der Atmosphäre bemerkbar. Unter dem Aequator, in der sogenannten Region der Windstillen (Calmen), erhebt sich die Luft in einem stetigen Strome zu grossen Höhen. Die Mitte dieses Gürtels, welche durch die grosse Regelmässigkeit ihrer Witterungserscheinungen ausgezeichnet

Digitized by Google

ist, fällt nicht genau unter die Linie des Aequators, sondern ist (wegen der etwas höheren Temperatur, welche die grössere Ländermasse der nördlichen Erdhälfte ertheilt) etwas nach Norden verschoben. Die in der Region der Windstillen aufsteigende Luft wird durch andere ersetzt, welche an der Erdoberfläche von Norden und Süden her zuströmt. Wegen der geringeren Umdrehungsgeschwindigkeit, welche die aus höheren Breiten nach dem Aequator strömenden Luftmassen mitbringen, bieten dieselben einen der Umdrehungsbewegung der Erde entgegen, also von Ost nach West, gerichteten Widerstand, so dass jene regelmässigen Strömungen, welche den Namen Passate führen, auf der nördlichen Erdhälfte einen Nordostwind (der Nordostpassat im Mittel zwischen 9° und 28° nördl. Br.), auf der südlichen Erdhälfte einen Südostwind (der Südostpassat im Mittel zwischen 3° nördl. Br. und 25° südl. Br.) darstellen. In höheren Breiten sinkt die in der Region der Calmen aufgestiegene Luft auf der nördlichen Erdhälfte als südwestliche, auf der südlichen Erdhälfte als nordwestliche Strömung herab, und in den gemässigten Zonen suchen sich die oberen und unteren Passate ihr Bett nebeneinander, in dem sie sich häufig verschieben und einander verdrängen. Die ganze beschriebene Erscheinung tritt am regelmässigsten im Atlantischen und Stillen Ocean auf, weil deren Wassermassen sich, von Land nicht unterbrochen, von Pol zu Pol erstrecken. Im Indischen Meere wird die Regelmässigkeit der Erscheinung getrübt durch den Gegensatz der Erwärmung, welche die nördlich vom Indischen Meere über den asiatischen Ländermassen liegende Atmosphäre erfährt. Die intensive Erhitzung des Landes während des Sommers veranlasst eine Durchbrechung der Passate durch die von April bis September wehenden südwestlichen Monsune, die übrigens in der anderen Hälfte des Jahres, durch die stärkere Abkühlung der Länder im Verhältniss zum Meere umgekehrt, als Nordoste in die Ordnung der Passate wieder eintreten.

Durch diese nur in den allgemeinsten Zügen angedeuteten Bewegungen des Luftmeeres wird die aus den Gewässern sich erhebende Feuchtigkeit weithin über die wasserärmeren Ländergebiete verbreitet, durch den aufsteigenden Luftstrom wird sie in grösseren Höhen emporgetragen und somit im Ganzen eine gleichmässigere und raschere Durchdringung der Luft mit Wasserdunst bewirkt, als durch Diffusion allein eintreten würde. Indem der Wasserdunst über den Ländermassen theilweise in tropfbarer oder starrer Form niedergeschlagen wird, führt er diesen die wieder freiwerdende Verdunstungswärme und damit im Ganzen einen Gewinn an Wärme zu, welcher wesentlich dazu beiträgt, die Mitteltemperatur der länderreicheren Nordhälfte der Erde etwa 2° C. über diejenige der Südhälfte zu erheben. Beide Erdhälften verhalten sich in dieser Beziehung wie Dampfkessel und Condensator. Die Mitteltemperatur der untersten atmosphärischen Schicht auf der ganzen Nordhälfte der Erde beträgt etwa 15,5° C., diejenige auf der Südhälfte 13,6° C. und im Mittel auf der ganzen Erde 14,6° C.

4. Die Aenderungen des atmosphärischen Druckes. Die regelmässigen Strömungen im Luftmeere, verbunden mit den durch die Oberflächenbeschaffenheit der Erde bedingten Verhältnissen des Dampfdruckes, sind die Ursache, dass der mittlere atmosphärische Druck na der Meeresfläche in verschiedenen Breiten nicht gleich ist, und dass

Digitized by Google

an jedem einzelnen Orte gewisse im Laufe des Tages und des Jahres regelmässig wiederkehrende Schwankungen im Luftdrucke stattfinden.

Auf der nördlichen Erdhälfte hat man die folgenden mittleren Barometerstände an der Meeresfläche beobachtet:

Nördliche Breite.	Barometerstand.
0°	757,4^{mm}
10	758,6
20	761,0
30	762,9
40	761,3
50	759,5
60	757,0
65	751,6
70	754,1
75	757,7

Vom Aequator, wo die Luft am meisten aufgelockert ist, wachsen die Barometerstände bis zum 30. Breitegrad, wo sie ein Maximum erreichen, weil hier die sich entgegenwehenden oberen und unteren Passate grössere Luftmengen anhäufen. Unter dem 45° der Breite ist der mittlere Druck an der Meeresfläche sehr nahe gleich 760^{mm} und diese Grösse wird daher fast allgemein in physikalischen Betrachtungen als der Normalluftdruck im Niveau des Meeres angenommen.

Die regelmässigen Schwankungen, welche der Barometerstand im Laufe des Tages und im Laufe des Jahres erleidet, sind als die Resultante der Aenderungen anzusehen, welche die Spannung der trockenen Luft einerseits und die Spannung der atmosphärischen Feuchtigkeit andererseits unter dem veränderlichen Einflusse der Wärme erfahren. Der Druck der trockenen Luft ist seiner Summe nach eine für die ganze Erde unveränderliche Grösse, nur die Art seiner localen Vertheilung wechselt. Der Wasserdampf kann aber auch seiner Quantität nach im Laufe des Jahres oder des Tages wechseln. Während er zu einer Zeit über der Quecksilbersäule schwimmt und ihren Stand erhöht, fliesst er zu anderer Zeit unter dem Gefässe des Barometers als tropfbares Wasser hin.

Fast an allen Orten der Erde steigt das Barometer nach Sonnenaufgang unter dem Einfluss der durch die Temperaturzunahme hervorgerufenen Verdampfung und erreicht um 10 Uhr etwa einen höchsten Stand; dann sinkt es wieder, weil die Auflockerung der Luft, namentlich im Inneren der Festländer, den Effect der Dampfbildung überwiegt; einige Zeit nach der höchsten Tageswärme, im Mittel um 4 Uhr Nachmittags, nimmt es seinen tiefsten Stand ein; indem es unter dem Einfluss der sich verdichtenden Luft aufs neue steigt, erreicht das Barometer zwischen 10 und 11 Uhr Abends ein zweites Maximum, aus welchem es wegen der mit zunehmender Kühle stark sich vermindernden Dampfspannung einem zweiten Minimum entgegengeht, welches es einige Zeit vor Sonnenaufgang erreicht.

Wo inmitten der tropischen Zone der nördliche und südliche Passat sich begegnen und stauen, in der schmalen Region der Windstillen, verlaufen alle Witterungserscheinungen und so auch die täglichen Schwankungen des Barometers so regelmässig, dass sie aus den Beobachtungen eines Tages sich mit Sicherheit erkennen lassen, ja dass das Ba-

Digitized by Google

rometer als Uhr dienen könnte. In höheren Breiten, ausserhalb der Wendekreise, werden die regelmässigen Oscillationen im Laufe des Tages (und des Jahres) durch die weit bedeutenderen unregelmässigen Schwankungen verdeckt, welche dem Barometer vorzugsweise durch den Wechsel kalter und warmer (in Europa z. B. nordöstlicher und südwestlicher) Winde eingeprägt werden. Diese unregelmässigen Schwankungen sind die Ursache, dass man bei allen physikalischen und chemischen Versuchen, bei welchen der Luftdruck nicht ohne Einfluss ist, diesen nicht nach der Lage des Ortes, nach Tages- und Jahreszeit voraus bestimmen, sondern jedesmal nur aus einer directen Beobachtung finden kann. Die regelmässigen täglichen und jährlichen Schwankungen stellen sich in den aussertropischen Klimaten nur als Mittelwerthe lange fortgesetzter Beobachtungsreihen heraus.

Man findet dann, dass auch im Laufe des Jahres an den meisten, nämlich an allen denjenigen Orten, welche weder reines Seeklima noch reines Continentalklima, sondern sogenanntes gemischtes oder Uebergangsklima haben, der Barometerstand zwei grösste und zwei kleinste Werthe annimmt. Die Maxima fallen aber auf die Zeiten der Temperaturextreme, die Minima in die Zwischenzeiten, während in der täglichen Periode das Umgekehrte stattfand. Die Ursache dieses Unterschiedes ist wohl darin gelegen, dass bei dem allmäligen Anwachsen und Abnehmen der Wärme im Laufe des Jahres die Entwickelung der Wasserdämpfe volle Zeit hat zu folgen, während zur Zeit der grössten Tageswärme, auf dem festen Lande wenigstens, der aufsteigende Luftstrom mehr Dampf in die Höhe reisst, als am Boden sich gleichzeitig entwickeln kann. In der heissen Jahreszeit wird daher die Auflockerung der Luft durch die wachsende Dampfspannung mehr als compensirt und dadurch ein zweites, wenn auch geringeres Maximum des Atmosphärendruckes herbeigeführt. Dies Maximum wird um so geringer, je reiner an dem betreffenden Orte das Continentalklima sich ausspricht. Es giebt Orte (im östlichen Asien), wo es ganz wegfällt und die jährliche Schwankung des Barometers derjenigen des Thermometers gerade entgegengesetzt verläuft, während an manchen Orten reinen Seeklimas (Island z. B.) die Erscheinung die umgekehrte ist, d. h. Barometer und Thermometer parallel gehen, weil hier nicht die grössere oder geringere Dichte der trockenen Luft, sondern die mit der Temperatur wachsende und abnehmende Dampfspannung die Schwankung des Barometerstandes vorzugsweise bedingt.

Wie schon angeführt, ist, wenn man einen Barometerstand von 760^{mm} Höhe voraussetzt, der Druck der Atmosphäre

auf 1 Quadratcentimeter . . . . 1033,3 Gramm
„ 1 Quadratdecimeter . . . . 103,33 Kilogramm
„ 1 Quadratmeter . . . . 10333 Kilogramm.

Nimmt man den mittleren Erdhalbmesser zu 3266608,23 Toisen und die Erde als Kugel an, so berechnet sich ihre Oberfläche zu 9249804,4 geographischen Quadratmeilen, und hieraus findet man (die geographische Meile = 7420,43 Meter angenommen) das ganze auf der Erdoberfläche lastende Gewicht der Atmosphäre gleich

5 262 396 000 000 000 000 Kilogramm.

Hierbei ist freilich vorausgesetzt, dass die ganze Barometerhöhe n 760^{mm} durch den Gegendruck trockener Luft getragen werde.

Digitized by Google

Nimmt man aber an, dass im Mittel auf der Erdoberfläche 10^{mm} Dampfspannung herrsche, so beträgt das Gewicht der trockenen Luft allein, welche einem Barometerstande von 750^{mm} das Gleichgewicht hält,

5 193 154 000 000 000 000 Kilogramm.

Die atmosphärische Luft ist ein Gemenge, welches in 100 Gewichtstheilen

76,84	Gewichtstheile	Stickstoffgas
23,10	„	Sauerstoffgas
0,06	„	Kohlensäure

enthält, und demnach berechnet sich das Gesammtgewicht jedes dieser Bestandtheile der Atmosphäre, wie folgt:

3990419	Billionen	Kilogramm	Stickstoffgas
1199619	„	„	Sauerstoffgas
3116	„	„	Kohlensäure
Summa 5193154	Billionen	Kilogramm	Luft.

Würde die ganze Masse der atmosphärischen Luft, welche sich nach dem früher Angeführten, wohl bis zu 10 Meilen Höhe erstreckt, unmittelbar an der Erdoberfläche gewogen, so würde ein grösseres Gewicht als das hier berechnete gefunden werden, weil die Luft der höheren Regionen, wegen Abnahme der Schwere in Folge der grösseren Entfernung vom Anziehungsmittelpunkte und der grösseren der Schwere entgegenwirkenden Centrifugalkraft, einen geringeren Druck auf die Unterlage ausübt, als sie an der Erdoberfläche selbst ausüben würde.

1 Liter trockener atmosphärischer Luft wiegt bei 0° C. und 760^{mm} Druck

1,293187 Gramm,

ein Volumen von V Litern also 1,293187 V Gramm. Bei Erwärmung von 0° auf t° C. vergrössert sich das Volumen der trockenen Luft im Verhältniss von $273 : 273 + t$, und im umgekehrten Verhältniss der Räume stehen die Gewichte, so dass V Liter Luft von t° C. $= 1{,}293187\ V \cdot \frac{273}{273 + t}$ Grm. wiegen. Sind die V Volume bei einem Barometerstand B, anstatt bei 760^{mm} Druck abgemessen, so ist ihr Gewicht:

$$G = 1{,}293187\ V \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{B}{760}.$$

Gesetzt, die V Volume, welche bei t° C. und B Barometerstand abgemessen wurden, seien nicht trockene Luft, sondern ein Gemenge aus trockener Luft und Wasserdampf, so muss, um das Gewicht dieses Gemenges ausmitteln zu können, durch eine hygrometrische Bestimmung (vergl. den Art. Hygrometer) die Spannung des in dem Gemenge enthaltenen Wasserdampfes ermittelt werden. Gesetzt, diese entpreche e Millimeter Quecksilberhöhe, so ist das Gewicht der in V Volumen enthaltenen trockenen Luft

$$G' = 1{,}293187\ V \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{B - e}{760} \text{ Gramm,}$$

und das Gewicht des in den V Volumen enthaltenen Wasserdampfes (1 Liter Wasserdampf bei 0° C. und 760^{mm} Druck wiegt 0,804478 Gramm):

$$G'' = 0{,}804478\ V \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{e}{760} \text{ Grm.}$$

Digitized by Google

Das Gesammtgewicht G ist aber gleich $G' + G''$.

Die folgende Tabelle giebt das Gewicht von 1 Liter trockener Luft bei den in der ersten Verticalreihe verzeichneten Temperaturen und den in der ersten Horizontalreihe verzeichneten Barometerständen in Grammen an:

	700mm	720mm	740mm	760mm	780mm	800mm
0°	1,190	1,224	1,258	1,293	1,337	1,361
5	1,169	1,203	1,236	1,270	1,303	1,337
10	1,150	1,183	1,216	1,248	1,280	1,314
15	1,129	1,161	1,193	1,226	1,258	1,290
20	1,110	1,142	1,174	1,205	1,237	1,269
25	1,091	1,122	1,153	1,185	1,217	1,249
30	1,073	1,104	1,136	1,165	1,196	1,227

Wenn bei Bestimmung des Wasserdampfgehaltes der Luft der Thaupunkt (vergl. Art. Hygrometrie) gleich einer der nachverzeichneten Temperaturen gefunden wurde, so geben die Zahlen der zweiten Horizontalreihe die Spannung des gesättigten Dampfes bei diesen Temperaturen (vergl. Art. Dampf) in Millimetern Quecksilber, die Zahlen der dritten Horizontalreihe das Gewicht von 1 Liter Dampf in Milligrammen ausgedrückt.

Temperatur.	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
Spannung	mm 4,600	mm 6,534	mm 9,165	mm 12,699	mm 17,391	mm 23,550	mm 31,548
Gewicht von 1 Liter. .	4,876	6,801	9,376	12,761	17,179	22,874	30,116

5. Verhältniss der Atmosphäre zum Lichte. Die Strahlen der Sonne und der übrigen Gestirne werden, wenn sie an die Grenze der Atmosphäre gelangen und nicht gerade senkrecht auf die Grenzfläche treffen, von ihrem geraden Weg abgelenkt oder gebrochen, und diese Brechung wiederholt sich fort und fort, während die Strahlen in die nach der Erdoberfläche hin immer dichter werdenden atmosphärischen Schichten herabgehen. Das Licht beschreibt somit eine gekrümmte Bahn, welche der Erde ihre hohle Seite zukehrt, und ein Beobachter glaubt das Object, von welchem das Licht ausging, in Richtung der Tangente an die an seinem Auge endigende Bahncurve zu erblicken. Alle cölestischen Objecte erscheinen ihm darum höher als sie sich wirklich befinden, dem Zenithe genähert. Auch bei terrestrischen Gegenständen wiederholt sich diese Erscheinung, wenn auch in geringerem und im Verhältniss der Horizontalentfernung sich verminderndem Maasse, da ja auch das von diesen Gegenständen ausgehende Licht Luftschichten von ungleicher Dichte durchdringen muss, wenn sich nicht Gegenstand und Beobachter zufällig in gleichem Niveau befinden.

Bei 0°C. und 760mm Druck ist der Brechungscoëfficient der Luft $n = 1{,}000294$; die brechende Kraft (vergl. Art. Licht) $n^2 - 1 = 0{,}000589$, und diese Grösse nimmt proportional der Dichte der Luft

zu und ab, so dass man hiernach die brechende Kraft und den Brechungscoëfficient *n* für jede andere Temperatur und jeden anderen Druck der Luft leicht berechnen kann.

Bei der äusserst geringen Brechung des Lichtes in der Atmosphäre kann man eine merkliche Farbenzerstreuung nicht erwarten. Nur bei der Beobachtung von Gestirnen in der Nähe des Horizontes, deren Strahlen sehr schief auftreffen, erkennt man ein kurzes Farbenspectrum, woraus man folgende Brechungscoëfficienten der Luft für die verschiedenen Farbenstrahlen abgeleitet hat:

Mittleres Roth	1,0002924
Gelb	1,0002944
Blaugrün	1,0002953
Aeusserstes Blau	1,0002965

Von dem Sonnenlichte, welches an der Grenze der Atmosphäre ankommt, gelangt nur ein Theil zur Erdoberfläche herab, ein anderer Theil wird an den nach unten immer dichter werdenden Luftschichten zurückgeworfen oder absorbirt. Zurückwerfung und Absorption steigern sich namentlich in den der Erdoberfläche zunächst gelegenen Schichten wegen der Dishomogenität, welche der Wasserdampf diesen Schichten ertheilt.

Von den zurückgeworfenen Strahlen gelangen übrigens viele nach abermaliger oder mehrmals wiederholter Reflexion doch noch zur Erde, ja selbst ein Theil des auf die Erdoberfläche gefallenen und von dieser zurückgestrahlten Lichtes wird von der Atmosphäre abermals zur Erde gesendet. Diese Reflexionen bewirken in ihrer Gesammtheit die sogenannte Tageshelle, welche Ursache ist, dass der Glanz des reinen unbewölkten Himmels das Licht der Sterne überstrahlt. Wenn man, im Luftballon aufsteigend, die dichtesten und dampfreichsten atmosphärischen Schichten unter sich gelassen hat, oder wenn man aus tiefem Schachte heraufblickend vom Schimmer der Lufthülle nicht geblendet ist, so kann man am Tage die Gestirne am Himmel glänzen sehen.

Nach Clausius [1]) sind Folgendes die zur Erde gelangenden Lichtmengen:

Zenith-abstand der Sonne.	Ungeschwächtes Sonnenlicht.	Durch die Atmosphäre geschwächtes Sonnenlicht.	Ganze Lichtmenge, welche die Erde von der Luft empfängt.	Ganze zur Erde gelangende Lichtmenge.
0°	1,000	0,750	0,186	0,936
60	0,500	0,281	0,138	0,420
80	0,174	0,033	0,067	0,100

Danach würden, wenn die Sonne im Zenith steht, von 1000 von ihr ausgehenden Strahlen 750 ohne Reflexion direct zur Erde gelangen, ferner noch 186 als Tageslicht von der Atmosphäre zur Erde gesendet werden, so dass nur 64 Strahlen verloren gingen. Bei 10° Höhe der

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXII, S. 294.

Digitized by Google

Sonne über dem Horizont oder 80° Zenithabstand wäre dieser Verlust auf 900 Strahlen von 1000 angewachsen. Uebrigens weichen die Angaben und Berechnungen anderer Physiker, wie z. B. von Bouguer und von Lambert, ziemlich stark von obigen Resultaten ab.

In welchem Verhältnisse die chemisch wirkenden Strahlen oder Oscillationen von der Atmosphäre absorbirt werden, und wie sich diese Absorption je nach der Reinheit der Atmosphäre verhält, ist noch nicht ausgemittelt. Daraus, dass die leuchtenden (brechbareren) Wärmestrahlen von der Atmosphäre weit vollständiger durchgelassen werden als die dunkelen, kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die chemisch wirkenden Strahlen, ihrer hohen Brechbarkeit wegen, noch vollständiger die Atmosphäre durchdringen. Wie sehr aber Bewölkung auch dem Fortgange der chemisch wirkenden Strahlen hinderlich ist, verräth sich durch das Zurückbleiben der Vegetation gemässigter Klimate in bewölkten Sommern, im Gegensatz zu der üppigen Entwickelung derselben bei häufigem Sonnenschein. Die chemische Intensität des Lichtes in gewöhnlichen Zimmern findet man meist schon für Darstellung photographischer Bilder zu gering, welche besser im Freien oder in Glaspavillons gerathen. *Zr.*

II. Chemische Beschaffenheit der Atmosphäre.

Bestandtheile. Die äusserst wichtige Rolle, welche die atmosphärische Luft bei sehr vielen, ja bei den meisten Vorgängen in der unorganischen wie in der organischen Natur spielt, war früher freilich nicht deutlich erkannt, aber doch geahnt, und darin liegt wohl der Grund, dass, seit Aristoteles, die Luft, sowie Feuer, Wasser und Erde, den meisten Chemikern und Philosophen bis zur letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts als ein Element galt; Viele nahmen überdies an, dass ein Element sich in das andere umwandeln lasse, dass z. B. Wasser in Luft und Luft in Wasser umgewandelt werden könne.

Von Zeit zu Zeit waren auch richtigere Ansichten ausgesprochen, ohne aber weiteren Anklang zu finden. So hatte van Helmont schon im Anfang des 17. Jahrhunderts bemerkt, dass ein Licht in einem Luft haltenden, mit Wasser abgesperrten Gefäss nach einiger Zeit erlischt, dass hierbei das Volumen der Luft sich um etwas vermindert habe, die zurückgebliebene Luft aber nicht mehr zur Unterhaltung des Verbrennens brauchbar sei. — Mayow, ein Engländer (gest. 1679) hatte aus seinen Untersuchungen den Schluss gezogen, dass nicht die ganze Luft sondern nur ein Theil derselben zum Athmen und Verbrennen tauglich sei; er nimmt weiter nach seinen Versuchen an, dass der Theil der Luft, welcher zum Athmen tauge, auch bei den Verbrennungen wirksam sei; er schliesst sogar weiter, dass dieser Lufttheil, obgleich selbst nicht sauer, doch an der Bildung von Säuren einen activen Antheil habe, und dass er namentlich in die Zusammensetzung der Säure des Salpeters eingehe. Man sieht, dass Mayow sehr scharf beobachtet hatte, trotzdem ward auch nach ihm die Luft meistens für einen einfachen, oder wenigstens gleichartigen Körper gehalten, bis erst in der letzten Hälfte des 18. Jahrhunderts durch die Arbeiten von Priestley, von Scheele und von Lavoisier eine richtige Erkenntnis über die chemische Beschaffenheit der Luft begründet wurde. Nach dem Priestley den Sauerstoff entdeckt und erkannt hatte, dass di

Digitized by Google

atmosphärische Luft aus dieser dephlogistisirten und aus verdorbener Luft bestehe, sprach Lavoisier (im November 1774) bestimmt die Ansicht aus, dass die Luft aus zwei verschiedenen Gasen bestehe, und dass eines derselben nur allein zum Athmen tauglich sei, wie es auch allein das Verkalken der Metalle bewirke, während das zweite Gas, schon 1742 von Rutherford dargestellt, weder zum Brennen noch zum Athmen tauge. Scheele, unabhängig von Priestley und Lavoisier, sprach in seiner erst 1777 veröffentlichten, aber auf Versuche von 1774 und 1775 gestützten Abhandlung auch entschieden aus, dass die Luft aus elastischen Flüssigkeiten von zweierlei Art bestehe (Kopp, Geschichte der Chemie).

Nachdem durch diese Arbeiten endlich eine richtige Ansicht von der Beschaffenheit der atmosphärischen Luft gegeben war, beschäftigten sich nach Scheele und Priestley viele Chemiker des vorigen und des jetzigen Jahrhunderts mit der Erforschung ihrer chemischen Verhältnisse; aus früherer Zeit sind hier namentlich zu nennen Cavendish, H. B. Saussure, Volta, de Marty, Berthollet, Configliachi, Dalton, H. und E. Davy, Biot, Gay-Lussac, A. v. Humboldt, in späterer und neuester Zeit Th. Saussure, Brunner, Dumas und Boussingault, Bunsen, Regnault, Lewy u. A.

Die beiden Luftarten, welche von Lavoisier und Scheele als Bestandtheile der Atmosphäre unterschieden waren, hatten die erste, die dephlogistisirte Lebensluft oder Feuerluft, den Namen Sauerstoff, die zweite, die verdorbene Luft, den Namen Stickstoff erhalten. Die Gegenwart dieser beiden Gase in der Luft wird nun, nachdem ihre Eigenschaften bekannt sind, leicht nachgewiesen; jeder verbrennende Körper zeigt das Vorhandensein des Sauerstoffgases; nehmen wir dasselbe durch brennende Körper fort, so lange diese noch Sauerstoff aufnehmen, und schaffen wir dann die dadurch entstandenen Verbrennungsproducte fort, so bleibt der Stickstoff, dieser so indifferente Körper, zurück.

Ein kleiner Theil des Sauerstoffs ist nun, worauf Schönbein hauptsächlich aufmerksam machte, in der activen Form als Ozon in der Atmosphäre vorhanden, seine Gegenwart wird leicht nachgewiesen durch die Wirkung der atmosphärischen Luft, die, wenn sie Ozon enthält, auf Jodkalium-Kleister bläuend wirkt; seine Entstehung durch Umwandlung des gewöhnlichen Sauerstoffs kann wie durch elektrische Einflüsse, so, nach Schönbein, durch Einwirkung der verwesenden Körper veranlasst sein.

Die Eigenschaft der Gase, sich leicht in einander zu verbreiten, bringt es mit sich, dass alle gasförmigen Producte, welche sich auf unserer Erde bilden, sich dem grossen Gasreservoir unserer Atmosphäre beimengen, so wie auch flüchtige Körper in Berührung mit der Luft in dieser nothwendig verdampfen; wir müssen daher eine grosse Menge gasförmiger Stoffe in der Atmosphäre finden, wenn sie nicht durch chemische Einflüsse alsbald wieder abgeschieden wurden.

Ein nie und nirgends fehlender Bestandtheil der Atmosphäre ist Wasserdampf, dessen Gegenwart begreiflich ist, wenn wir bedenken, welche grosse Oberfläche unsere Meere und Flüsse der Luft darbieten, und dass von deren Oberfläche wie aus dem feuchten Boden sich fortwährend Wasserdämpfe der Luft beimengen; so viel auch in flüssiger oder fester Form als Thau, Regen, Hagel oder Schnee auf die Erde

Digitized by Google

... kalt, immer bilden sich neue Quantitäten Wasserdampf; nie auch nicht bei der tiefsten Wintertemperatur und an keinem Orte ist die Luft auch nur vorübergehend frei von Feuchtigkeit, deren Gegenwart wir häufig leicht schon erkennen, wenn wir kalte Körper in einen wärmeren Raum bringen, sicherer, wenn wir hygroskopische Körper, gut ausgetrocknetes Holz, Chlorcalcium, trockenes kohlensaures Kali, gebrannten Kalk, Schwefelsäurehydrat u. a. m. in solche Luft bringen; die Volumenänderung und Gewichtszunahme zeigt die Gegenwart von Wasserdampf an.

Ein vierter nie in der Luft fehlender Bestandtheil ist die Kohlensäure, ein Körper, der als allgemeines Product der Zersetzung organischer Körper auftritt, der sich beim Athmen der Menschen und Thiere, beim Verwesen wie beim Verbrennen organischer Körper, bei der Gährung von Zucker u. s. w. bildet, der überdies auch noch in grosser Menge im Inneren der Erde entstehend, und für sich oder im Wasser gelöst ausströmend, der Atmosphäre sich beimengt.

Die Gegenwart der Kohlensäure in der Luft wird leicht durch die wässerigen Auflösungen von Baryt, Kalk, Strontian und basisch-essigsaurem Blei erkannt, welche beim Schütteln mit gewöhnlicher Luft durch Abscheidung von unlöslichem kohlensauren Salz sich trüben; Black hatte dieses Gas schon als ein beim Athmen sich bildendes Product erkannt; der ältere Saussure zeigte, dass es sich überall in der Atmosphäre finde, in der Ebene wie über dem ewigen Schnee des Montblanc.

Ausser den genannten nie fehlenden Bestandtheilen müssen sich in der Luft begreiflicherweise sonst noch alle die gasförmigen Producte finden, welche bei den verschiedenen chemischen Processen auf der Erde entstehen, sie müssen hier wenigstens vorübergehend vorhanden sein, so lange sie nicht durch andere Processe wieder abgeschieden sind, selbst wenn es auch nur schwierig gelingt, diese Körper wegen zu kleiner Menge direct nachzuweisen, oder nur bei Untersuchung sehr grosser Luftmassen, oder dort, wo sie sich vielleicht in grösseren Massen gesammelt hatten.

So finden wir in der Luft Ammoniak, oder vielmehr Ammoniumverbindungen, kohlensaures und salpetersaures Ammoniak, Schwefelammonium, Producte, die beim Faulen thierischer Stoffe sich in reichlicher Menge bilden, die aber wegen ihrer Löslichkeit in Wasser sich nie in grösserer Menge in der Luft sammeln können; setzen wir Schwefelsäure, Salzsäure u. dergl. enthaltende Gefässe, die nicht fest verschlossen sind, der Luft aus, oder bringen wir die Säuren in offenen Schalen an die Luft, so zeigen sich häufig bald Krystalle von Ammoniaksalz, und die Untersuchung der Säure zeigt einen Gehalt an Ammoniak an. Salpetersäure finden wir hauptsächlich auch wohl als Product elektrischer Einflüsse, namentlich nach Gewittern.

Unsere Feuerungen erzeugen neben Kohlensäure nicht selten in vorwaltender Menge Kohlenoxyd, neben geringen Mengen Kohlenwasserstoff, welcher letztere auch weiter aus anderen Quellen, aus Sümpfen, aus Bergwerken u. s. w. herstammt; doch finden wir diese Körper nur in äusserst geringer Menge in der Atmosphäre; wird Luft, welche frei ist von Kohlensäure und Wasser, über glühendes Kupferoxyd geleitet, so wird durch Verbrennung von oxydirbaren Kohlenstoffverbindungen Kohlensäure und Wasser gebildet.

Digitized by Google

Nach Chatin's[1]) Angaben, der die Luft in verschiedenen Gegenden Frankreichs, der Schweiz, Norditaliens, Deutschlands, Hollands u. s. w. untersucht haben will, enthält die Luft wirklich immer, aber jedenfalls nur äusserst geringe Mengen Jod; nach ihm wechselt die Menge desselben, so dass sie in einigen Gegenden nicht mehr wohl nachweisbar, oder jedenfalls ungleich geringer als in anderen Gegenden ist; der Mangel von Jod in Luft und Wasser soll, nach Chatin's freilich noch unerwiesener Angabe, das endemische Vorkommen der Kröpfe und des Cretinismus in solchen Gegenden bedingen, während in jodreicherer Atmosphäre sich diese Krankheiten nicht zeigen. Van Ankum[2]) hat die Angabe über das Vorhandensein von Jod in der Luft bestätigt, während Luca[3]), der 11000 Liter Luft durch Kalilösung leitete, und Lohmeyer[4]), der 4000 Liter ebenso behandelte, kein Jod nachweisen konnten; Chatin behauptet, dass die Schuld an der mangelhaften Untersuchung liege, er giebt aber nicht die von ihm befolgte Untersuchungsmethode an; Luca und Lohmeyer glauben ihrerseits, dass die Anwendung jodhaltender Reagentien die Behauptung, dass Jod in der Luft vorhanden sei, veranlasst habe. Danach ist die Gegenwart von Jod, wenn auch nicht unwahrscheinlich, doch noch nicht unzweifelhaft nachgewiesen.

Salzsäure, zum Theil wohl als Kochsalz ist in der Nähe des Meeres wie von Salinen leicht nachzuweisen; Lampadius konnte in Freiberg bei starkem Westwind im Regenwasser Chlorcalcium nachweisen; in Giessen zeigte bei jeder Untersuchung das Regenwasser (in 77 Regenfällen) einen Gehalt an Kochsalz.

Ausserdem gehen überhaupt alle gasförmigen Producte wenigstens vorübergehend in die Atmosphäre über, wie z. B. die riechenden Substanzen der Blumen, der faulenden organischen Stoffe u. a.; entwickeln sich eigenthümliche Stoffe in einzelnen Localitäten in grösserer Menge, so können sie wohl selbst nachgewiesen werden; sind solche Körper in Wasser löslich, so gelingt es meistens am leichtesten ihre Gegenwart im Regenwasser nachzuweisen, besonders in dem nach längerem trockenen Wetter zuerst fallenden Regen; so finden wir im Regenwasser Ammoniaksalze; Chatin fand in 41 Liter Thau deutliche Spuren von Jod; Boussingault so wie Bineau fanden Ammoniak, so wie Salpetersäure; Barral fand stickstoffhaltende organische Substanz, schwefelsauren Kalk, Chlornatrium und Eisenoxyd im Regenwasser.

In Gegenden, wo grössere Mengen Kiese geröstet, oder wo grosse Quantitäten Steinkohlen verbrannt werden, wie dies besonders in den grossen Fabrikstädten Englands der Fall ist, finden sich merkbare Mengen schwefliger Säure in der Atmosphäre, die hier bald in Schwefelsäure übergeht; Smith[5]) fand in 1 Liter Regenwasser in Manchester gegen 100 Milligrm. freier Schwefelsäure.

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXII, p. 669, T. XXXVIII, p. 83, T. XXXIX, p. 1083; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 229; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 361; Pharm. Centralbl. 1854, S. 136; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 309. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 257; Pharm. Centralbl. 1855, S. 81; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 309. — [3]) Journ. de pharm. [3.] T. XXVI, p. 250; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 309. — [4]) Nachricht. d. Gesellsch. d. Wiss. Göttingen 1853, S. 131; Pharm. Centralbl. 1853, S. 441. — [5]) Civil-engineer and architect's Journ. Aug. 1851; Pharm. Centralbl. 1852, S. 591.

Digitized by Google

Ausser diesen gasförmigen Körpern finden wir auch starre Körper in feinster Vertheilung in der Luft, organische und unorganische Substanzen, die an und für sich schwerer als Luft in Folge der äusserst feinen Vertheilung darin schwimmen (wie Gold auch auf Wasser schwimmen kann), und deren Gegenwart im Sonnenstrahl wie durch den sich absetzenden Staub sich hinreichend bemerkbar macht. Neben anderen festen Körpern müssen auch die äusserst feinen Samen von vielen Pflanzen und Thieren sich durch die Luft verbreiten; finden solche Samen auf Pflanzen- oder Thierstoffen einen geeigneten Boden, so erfolgt ihre Ausbildung und Verbreitung oft mit wunderbarer Schnelligkeit, während sie andererseits lange Zeit, ohne ihre Keimfähigkeit zu verlieren, unentwickelt bleiben können, wenn die dazu nöthigen Bedingungen fehlen. Nur so können wir uns manche Erscheinungen erklären, wenn wir z. B. oft in wenigen Stunden eine grosse Menge Schimmelpilze sich entwickeln sehen. Ob bei der parasitischen Schimmelbildung, die oft auf grossen Strecken lebende wie abgestorbene Pflanzen schnell überzieht (Brand auf Getreide, Krankheit der Trauben, der Kartoffeln; Schimmelbildung auf Brot u. s. w.), auch die Sporen auf weitere Entfernung durch die Luft verbreitet werden, ist noch nicht erwiesen.

Dass die Luft organische Substanzen enthält, zeigt sich unzweifelhaft beim Schütteln derselben mit Silberlösung unter Einwirkung von Licht, wobei sich die Flüssigkeit zuerst röthet, dann Silber abscheidet. Eben so verhält sich reines festes oder gelöstes salpetersaures Silberoxyd, wenn man es in Berührung mit Luft dem Lichte aussetzt, es wird Silber reducirt. Auch Goldlösung zeigt in ähnlicher Weise die Gegenwart organischer Substanzen in der Luft an.

Es ist wahrscheinlich, dass bei manchen epidemischen Krankheiten die Ansteckungsstoffe (Miasmen und Contagien) sich durch die Luft verbreiten; ob die Körper nun wirklich im gasförmigen Zustande in der Luft enthalten sind, oder ob sie sich nur in höchst fein vertheiltem Zustande darin finden, lässt sich nicht entscheiden, da diese Körper selbst noch nicht aufgefunden worden sind, wie freilich zuweilen z. B. bei Choleraepidemien behauptet worden ist.

Die tägliche Erfahrung lehrt, dass viele organische Substanzen, Fleisch u. dergl., wie auch Zucker und andere einfachere chemische Verbindungen in Berührung mit Luft schnell in Selbstzersetzung übergehen oder unter Schimmelbildung sich verändern, während bei Abschluss der Luft diese Zersetzung nicht, oder nicht so leicht eintritt, wogegen aber die einmal angefangene Zersetzung auch bei Abschluss der Luft ihren Verlauf nimmt. Der Anstoss zur Zersetzung dieser organischen Stoffe geht hier unbestreitbar von der Luft aus, aber wie Versuche gezeigt haben, häufig weder von dem Sauerstoff noch von dem Stickstoff, sondern nur von den in der Luft feinvertheilten organischen oder organisirten Stoffen oder Keimen, nicht von eigentlich gasförmigen Substanzen; denn wenn man zersetzbare Substanzen wie Fleisch, Zucker u. s. w. in Gefässe bringt, welche mit Luft gefüllt sind, die zuerst durch glühende Röhren oder durch concentrirte Schwefelsäure geleitet wurde, so tritt hier nun in solcher Luft, bei Abhaltung der gewöhnlichen Luft, die Zersetzung nicht ein (Schwann[1]), Helmholz[2]). Selbst in

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLI, S. 184. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 429.

Digitized by Google

Luft, die nur durch ein längeres Rohr mit Baumwolle filtrirt wird, hält frisch abgekochtes Fleisch, wie Fleischbrühe und süsse Malzwürze sich Wochen lang unverändert, während Milch auch in solcher Luft gerinnt (Schröder und Dusch[1]). Die Hitze wie die Schwefelsäure bewirken in der Luft keine andere Veränderung, als dass sie die organischen Substanzen zerstören, und die Baumwolle hält nur die fein vertheilten Stoffe zurück; von diesen zerstörbaren oder durch Baumwolle zurückgehaltenen Stoffen muss also die Zersetzung der Körper ausgehen.

Quantitative Zusammensetzung. Nachdem durch Priestley's, Scheele's und Lavoisier's Arbeiten aufs klarste bewiesen war, dass die Atmosphäre aus verschiedenen Gasarten bestehe, und dass eine derselben eine thätige Rolle beim Athmen wie bei allen Verbrennungsprocessen spiele, dass dieses Gas fortwährend durch solche Processe der atmosphärischen Luft entzogen, und ihr dafür oft andere Bestandtheile zugeführt würden, so musste sich die Ansicht bilden, dass sehr wahrscheinlich die Luft zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten in ihrer Zusammensetzung differire, und man konnte daher wohl die Vermuthung hegen, dass mit der Zu- oder Abnahme der Lebensluft die Luft der Gesundheit mehr oder weniger zuträglich sei. Man stellte daher Versuche an, um zunächst die Quantität des Sauerstoffs in der Luft zu ermitteln, und nannte diese Untersuchungsmethode Eudiometrie (aus εὔδιος, schön, gut, εὐδία, heitere Luft, und μετρεῖν, messen), ein Name, der nachher überhaupt auf die volumetrischen Untersuchungsmethoden für Gase ausgedehnt wurde; die zum Abmessen der Gase dienenden eingetheilten Glasröhren wurden als Eudiometer, Luftgütemesser, bezeichnet; die Substanzen, welche hierbei zunächst dienten, durch Absorbtion die Menge des Sauerstoffs zu bestimmen, hiessen eudiometrische Mittel. Nachdem man sich darauf beschränkt hatte, zuerst hauptsächlich die Sauerstoffmenge und daneben den Stickstoffgehalt der Luft zu bestimmen, hat man dann weiter sich bemüht, auch die Quantität von Kohlensäure und Wasserdampf zu ermitteln, und in neuester Zeit hat man auch versucht, die in der Atmosphäre enthaltenen Quantitäten von Ozon, Ammoniak, Jod und Kohlenwasserstoff zu bestimmen.

Sauerstoff. Die Quantität des Sauerstoffs in der Atmosphäre kann nun wesentlich nach zwei verschiedenen Verfahrungsarten bestimmt werden, entweder nach dem Volumen oder nach dem Gewicht.

Das ältere eudiometrische Verfahren (s. Bd. I, S. 930 u. folgd.) besteht darin, dass man ein abgemessenes Volumen Luft in einer eingetheilten mit Quecksilber oder Wasser abgesperrten Glasröhre mit einer den Sauerstoff absorbirenden Substanz zusammenbringt, durch welche eine dem Sauerstoffgehalte entsprechende Volumenveränderung eintritt. Als solche eudiometrische Substanz brauchten Priestley und Fontana Stickoxydgas, das aber bald als ungeeignet erkannt wurde; Scheele nahm eine concentrirte kalt bereitete Lösung von Schwefelleber; Berthollet absorbirte den Sauerstoff durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur; Achard dagegen erhitzte den Phosphor sogleich bis zum lebhaften Verbrennen; H. Davy nahm eine Lösung von Stickoxydgas in Eisen-

[1]) Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 232.

Digitized by Google

vitriollösung; Gay-Lussac wandte Kupferblech an, das mit Salzsäure oder Schwefelsäure befeuchtet war; Lassaigne befeuchtet Kupferdrehspähne mit Ammoniak; nach Th. Saussure [1]) wird die Luft mit Bleischrot (80 bis 100 Stück auf 1 Grm. gehend) oder mit Bleidrehspähnen und etwas Wasser geschüttelt; Dupasquier bringt zuerst Eisenvitriol und dann eine concentrirte Kalilauge in die Luft; Liebig [2]) wendet pyrogallussaures Kali an; Schönbein [3]) hat in letzter Zeit gezeigt, dass das durch Reduction aus dem Oxyd mittelst Wasserstoff erhaltene pulverige Kupfer, mit Ammoniak befeuchtet, den Sauerstoff rasch aufnimmt. Alle die genannten Substanzen absorbiren den Sauerstoff schon direct und bei gewöhnlicher Temperatur; sie sind, mit Ausnahme des Stickoxyds, nicht merkbar flüchtig, und die bei ihrer Oxydation sich bildenden Oxyde sind fest, meistens in Wasser löslich; das Volumen des Sauerstoffs ergiebt sich daher direct durch die Volumenveränderung in Folge der Absorption.

Anders ist es bei dem Wasserstoff, welches Volta zuerst im Eudiometer anwandte, und dessen Verbindung mit dem Sauerstoff er durch den elektrischen Funken veranlasste; Döbereiner bewirkte statt dessen die Vereinigung desselben mit dem Sauerstoff durch Platinschwamm; am besten wendet man ein Gemenge von Platinschwamm mit Thon an, welches, ohne glühend zu werden, und daher ohne Verpuffung, die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bewirkt. Man erhält ein solches Gemenge, indem man aus 1 Thl. Platinsalmiak mit etwa 2,5 Thln. Thon und etwas Wasser oder Schleim kleine Kügelchen formt, und diese ausglüht bis zur vollständigen Zersetzung und Verflüchtigung des Salmiaks. In einem wie in dem anderen Fall verbinden sich zwei Maass Wasserstoff mit ein Maass Sauerstoff, so dass also der letztere nur [1] des verschwundenen Gasvolumens ist.

Von allen den angegebenen eudiometrischen Mitteln kommen nur noch das Wasserstoffgas, der Phosphor und die Pyrogallussäure in Anwendung; diese Mittel verdienen vor den anderen den Vorzug sowohl in Bezug auf Anwendbarkeit wie auf Genauigkeit der Resultate.

Die zuerst mit den verschiedenen eudiometrischen Mitteln erhaltenen Bestimmungen von Sauerstoff geben sehr differirende Resultate; Fontana u. A. hatten mittelst Stickoxyd an 18 bis 25 Vol. Sauerstoff in 100 Vol. Luft gefunden; Scheele fand mittelst Schwefelkalium, später mit einem Gemenge von Eisen, Schwefel und etwas Wasser, 25 bis 33 Vol. Sauerstoff; Lavoisier giebt den Gehalt zu 20 bis 25 Proc. an. Man konnte danach wohl annehmen, dass der Sauerstoffgehalt der Luft an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten bedeutend schwanken könne. Bei weiteren Untersuchungen zeigte sich jedoch bald nicht bloss ein geringeres Schwanken an denselben Orten, sondern auch grössere Uebereinstimmung in den Resultaten verschiedener Chemiker, so fand D. Marty in Catalonien 21 bis 22 Vol.; Dalton fand in einzelnen Theilen Englands 20,7 bis 20,8, als Maximum 21,1 Vol., in einigen Bergen Englands und der Schweiz von 20,8 bis 19,8 Vol. Sauerstoff. Gay-Lussac und A. v. Humboldt [4]) hatten schon 1804 in der Luft, welche i

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXXVIII, S. 17. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 107; Pharm. Centralbl. 1851, S. 360; Chem. Gaz. 1851. p. 53; Compt. rend. T. XXXII, p. 54. — [3]) Dingler's Polyt. Journ. Bd. CXLIII. S. 7 — [4]) Gilbert's Annal. Bd. XX, S. 38.

Digitized by Google

Paris mitten auf der Seine gesammelt war, von 21,1 bis 20,9, im Mittel 21,0 Vol. Sauerstoff gefunden; übereinstimmend fand H. Davy[1]) in England 20,8 bis 21,1; Thomson in Glasgow 21,0; Kupffer zu Kasan 21,1 Vol. Sauerstoff. Diese Untersuchungen betrafen zunächst Luft aus geringerer Höhe; aber auch die Untersuchung von Luft aus höheren Luftschichten gab fast genau gleiche Resultate. Configliachi[2]) fand auf verschiedenen Schweizer Bergen von 6000 bis 8000 Pariser Fuss Höhe 21 Volum; Gay-Lussac[3]) fand in der 21430 Fuss über der Erdoberfläche bei seiner Luftfahrt gesammelten Luft 21,5 Vol. Sauerstoff, wie in der Luft in Paris; ähnliche Resultate hatten Biot und Berger mit der Luft von verschiedenen Bergen der Schweiz erhalten, Humboldt mit der Luft vom Antisana (16640 Fuss hoch). Boussingault[4]) fand in den Anden in verschiedenen Höhen 20,7 bis 20,8 Vol. Sauerstoff.

Die bis dahin angewandten Methoden und Apparate zeigten aber noch immer Schwankungen von etwa 0,5 Proc. dem Volumen nach. Zum Theil lag dies darin, dass Druck und Temperatur der Gase, und namentlich der Gehalt an Feuchtigkeit nicht gehörig berücksichtigt ward. Indem man diese Umstände genauer berücksichtigte, und indem man kohlensäurefreie und besonders entweder ganz trockene oder mit Wasserdampf bei der Versuchstemperatur vollständig gesättigte Luft, deren Volumen im trockenen Zustande dann durch Rechnung leicht gefunden werden kann, angewandt hat, haben sich viel genauere Resultate ergeben. Bunsen, Regnault und Frankland haben eudiometrische Apparate construirt, welche unter Beachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln es möglich machen, den Sauerstoffgehalt der Luft bis auf 0,0003 bis 0,0004 genau zu bestimmen (s. Analyse, volumetrische für Gase Bd. I, S. 930 u. folgd.).

Mittelst solchen genaueren Verfahrens sind dann in den letzten Jahrzehnten ungleich weniger differirende Resultate erhalten.

Th. de Saussure[5]) erhielt bei Untersuchung der Luft auf dem Genfer See, wie auf einer Wiese zu Chambeisy etwa eine Lieue von Genf in vierzehn Versuchen, indem er den Sauerstoff durch metallisches Blei absorbirte, zwischen 20,98 und 21,15, im Mittel aller Versuche 21,05 Sauerstoff. Als besonders genau dürfen die neueren volumetrischen Bestimmungen des Sauerstoffs der Luft von Bunsen, von Regnault, letztere zum Theil gemeinschaftlich mit Reiset, und von Lewy bezeichnet werden.

Bunsen fand an zehn verschiedenen Tagen im Mittel aus je zwei, um höchstens $^{3}/_{100}$ Proc. differirenden Versuchen 20,85 bis 20,96, im Mittel aus allen Versuchen 20,93 Vol. Sauerstoff.

Bei Untersuchungen, welche zum Theil in Gemeinschaft mit Reiset ausgeführt waren, hatte Regnault[6]) in der Luft zu Paris im December 1847: 20,96 bis 21,0 Vol., im Januar 1848 bei 38 Versu-

---

[1]) Gilbert's Annal. Bd. XIX, S. 394. — [2]) Schweigger, Bd. I, S. 144 — [3]) Gilbert's Annal. Bd. XIX, S. 412, Bd. XX, S. 33, Bd. XXVI, S. 101; Journ. de phys. T. XVI, p. 373; Voyage A. v. Humboldt, T. I. p. 311. — [4]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. I, p. 360. — [5]) Pogg. Annal. Bd. XXXVIII, S. 171. — [6]) Compt. rend. T. XXVI, p. 11, 156, 233, T. XXXIV, p. 863; Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXVI, p. 385; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 221, Bd. LXXXIV, S. 207; Pharm. Centralbl. 1848, S. 255, 1853, S. 49 u. 71; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 390, 1852, S. 354.

Digitized by Google

chen nur zwischen 20,90 und 20,97 Vol. Sauerstoff erhalten, in Versailles wurde auch zwischen 20,90 bis 20,97 Sauerstoff gefunden.

Um noch weiteren Aufschluss über den Sauerstoffgehalt der Luft in verschiedenen Gegenden der Erde zu erhalten, hat Regnault Luft aus verschiedenen Gegenden analysirt, die in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt war, indem so eine Veränderung in der Zusammensetzung auch nach dem längeren Transport nicht möglich war, während Kitte, namentlich solche, die Wachs, Harz, Kautschuk u. s. w. enthalten, entweder nicht absolut dicht sind, oder Sauerstoff aufnehmen, und dadurch die Zusammensetzung der Luft verändern. In Paris wurden wieder bei einer grösseren Reihe von über 100 Versuchen als Maximum 20,99, als Minimum 20,91 erhalten: der Unterschied ist gering, aber doch bedeutender, als dass er durch Beobachtungsfehler allein entstanden sein könnte, daher man mit Sicherheit annehmen kann, dass hier locale Ursachen, wie sie in einer grossen Stadt nicht fehlen, den Sauerstoffgehalt momentan um einige Hundertstel Procent verändern. Als Mittel aus den Versuchen ergab sich 20,96 Vol. Sauerstoff. Die ausserhalb Paris gesammelte Luft gab folgende Resultate:

9	Luftproben von Lyon, Montpellier gaben . .	20,92 bis	20,96
30	Proben von Berlin	20,91 „	21,0
10	Proben von Madrid	20,92 „	20,98
23	Proben von Genf, Mont Salève, Mont Buet .	20,91 „	20,99
15	Proben von der Rhede von Toulon, vom Mittelländischen Meere und vom Hafen von Algier	20,91 „	20,98
5	Proben auf der Fahrt nach Veracruz	20,92 „	20,96
1	Probe von Guallalamba (Ecuador in Südamerika)	20,92 „	20,96
2	Proben vom Gipfel des Pichincha (höher als der Montblanc)	20,95 „	20,99
8	Proben 1848, 1849 und 1850 an verschiedenen Punkten der Südsee gesammelt, gaben . . .	20,90 „	20,97
17	Proben 1848 und 1849 vom Capitain James Ross in den Polarmeeren aufgefangen, gaben	20,85 „	20,94

Neben diesen unter sich so wenig differirenden Proben gaben einige andere etwas stärkere Differenzen. Eine Probe Luft von der Rhede von Toulon gab nur 20,86, eine andere aus dem Hafen von Algier gab 20,41 Sauerstoff, ohne dass in einem oder dem anderen Fall eine besondere Ursache nachgewiesen worden wäre. Eine Probe aus dem Meerbusen von Bengalen gab 20,46, eine andere von dem Ganges bei Calcutta nur 20,39 Sauerstoff, hier fanden sich aber grosse Quantitäten faulender Stoffe im Wasser.

Danach nimmt Regnault an, dass der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre in den gemässigten Zonen durch locale Einflüsse zwischen 20,9 und 21,0 schwanke, dass er in heissen Ländern etwas niedriger sei, und selbst auf 20,3 und 20,4 Volumenprocente falle.

Lewy [1]) fand auf einer grösseren Reise in Paris 21,00, in Havre 20,89, auf dem Atlantischen Ocean 20,96 bis 21,05 und in Neu-Granada an verschiedenen Orten bei normalem Kohlensäuregehalt (s. u.) zwischen 20,98 und 21,04 Vol. Sauerstoff in 100 Vol. Luft. Aehn-

[1]) Compt. rend. T. XXXI, p. 725, T. XXXIII, p. 345; Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXIV, p. 5; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 249; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 123, Bd. LXXX, S. 227; Pharm. Centralbl. 1851, S. 803; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 328.

Digitized by Google

liche Resultate hat Luft aus verschiedenen Höhen gegeben; die Luft zu Bogota, 2645 Meter hoch, enthielt 20,99 bis 21,03; Luft, welche Green in Everge auf einer Luftfahrt 11000 Fuss hoch aufgefangen hatte, enthielt 21,0 Vol. Sauerstoff.

Nach allen diesen Versuchen, welche auch noch von anderen Chemikern bestätigt sind, enthalten also 100 Vol. trockene Luft im normalen Zustande 20,9 bis 21,0 Vol. (in den tropischen Gegenden vielleicht etwas weniger) Sauerstoff; zwischen diesen Grenzen finden Schwankungen statt, da der Sauerstoff fortwährend der Atmosphäre entzogen und ebenso ihr wieder zugeführt wird; grössere locale Schwankungen gleichen sich bei der Beweglichkeit der Luft schnell mit der Umgebung aus.

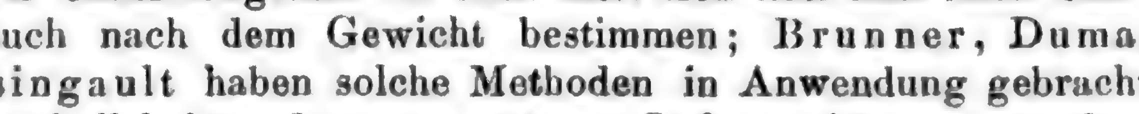
Dass aber solche locale Schwankungen vorübergehend stattfinden können, zeigen (nach Lewy) Analysen von Luft, welche dicht über dem Atlantischen Ocean aufgefangen ward, sie enthielt bei Tag constant etwas mehr Sauerstoff, 21,05 Vol., als bei Nacht 20,96, was sich durch die Einwirkung der Sonne auf das sauerstoffreichere Luft enthaltende Meerwasser erklärt (s. S. 452 und 458).

Endlich ist noch zu erwähnen, dass Doyere [1]), abweichend von Regnault, bei gleichzeitig in Paris angestellten und längere Zeit fortgesetzten Untersuchungen zwischen 20,5 und 21,5 Vol. Sauerstoff, nach späteren Versuchen zwischen 20,5 und 21,2 Vol. Sauerstoff erhielt, also viel grössere Schwankungen als sie von einem anderen Chemiker beobachtet sind, und es ist daher wohl erlaubt, den Grund hier in Beobachtungsfehlern zu suchen.

Der Sauerstoffgehalt der Luft lässt sich nun statt nach dem Volumen auch nach dem Gewicht bestimmen; Brunner, Dumas und Boussingault haben solche Methoden in Anwendung gebracht, die den Vortheil haben, dass man grössere Luftquantitäten anwenden kann. Brunner lässt vollkommen trockene und kohlensäurefreie Luft über einen Körper streichen, der den Sauerstoff absorbirt, und dessen Gewichtszunahme die Menge des Sauerstoffs angiebt. Als oxyphorische Körper wendet Brunner [2]) gewöhnlich Phosphor an, in neuester Zeit hat er durch Thonerde feinvertheiltes Eisen [3]) genommen, welches so erhalten wird, dass man ein passendes Gemenge von Alaun und Eisenoxydsalz fällt, um ein Gemenge von 96 Eisenoxyd mit 4 Thonerde zu erhalten, welches nach dem Glühen für sich in Wasserstoffgas reducirt wird.

Zur Absorption des Sauerstoffs mit Phosphor nimmt Brunner [4]) ein Glasrohr, Fig. 28; es ist bei *f* etwa 10 Millimeter weit, von *d* bis *g*

Fig. 28.



etwas enger und bei *b* in eine Spitze ausgezogen. Von *d* bis *g* ist das Rohr mit gezupfter lockerer schwach erwärmter trockener Baumwolle gefüllt, und bei *d* ein Pfropf von Asbest angebracht; nach-

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXV, p. 928, T. XXVI, p. 193; vergl. Regnault, T. XXVI, p. 233. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XXXI, S. 1. — [3]) Pogg. Ergänzungsheft. Bd. II, S. 509. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XXVII, S. 1. Bd. XXXI. S. 1; Annal. de chim. et phys. [3.] T. III, p. 305.

Digitized by Google

dem dann 0,8 bis 1 Grm. trockener Phosphor eingefüllt ist, wird auch bei *c* ein Pfropf von Asbest angebracht und bei *a* die Spitze ausgezogen. Durch Erwärmen wird der Phosphor geschmolzen, und dann durch Drehen der Röhre auf der Glasfläche ausgebreitet. Werden nun durch eine dreihalsige mit einem Thermometer versehene und mit Oel gefüllte Flasche, Fig. 29, welche als Aspirator dient, etwa 100 C.C. trockene Luft durch die Röhre gesaugt, während man den Phosphor

Fig. 29.

schwach erwärmt, so wird der Apparat dadurch mit Stickstoff gefüllt, wie es nach der Beendigung jedes eudiometrischen Versuches auch der Fall ist, und zugleich ist die Baumwolle mit phosphoriger Säure überzogen, wodurch bei späteren Versuchen die kleinere Menge Sauerstoff, die der Einwirkung des Phosphors selbst etwa entgangen sein kann, von der hier auf einer grossen Oberfläche verbreiteten begierig Sauerstoff absorbirenden phosphorigen Säure vollständig zurückgehalten wird. Nach dieser Vorbereitung wird das Rohr *ab* an beiden Enden zugeschmolzen und zum Gebrauch aufbewahrt. Bei dem Versuch selbst wird es zuerst gewogen und dann, nachdem die beiden zugeschmolzenen Spitzen abgeschnitten wurden (die aber wegen der späteren Wägung aufzubewahren sind), bei *b* mit dem Aspirator *A* (der etwa 0,5 Liter halten mag) und bei *a* mit einem Chlorcalciumrohr verbunden; sollte die Luft mehr als gewöhnlich Kohlensäure enthalten, so muss noch ein Rohr mit Kalihydrat angefügt werden.

Nachdem der Apparat so vorbereitet ist, wird der Phosphor schwach erwärmt, und dann der Hahn des Aspirators ein wenig geöffnet, um das Oel, besonders im Anfange, nur sehr langsam abfliessen zu lassen, während der Theil *gd* des Rohres (Fig. 28) durch feuchtes Fliesspapier kühl erhalten wird. Bei Beendigung des Versuches wird der Hahn geschlossen, und nach dem Erkalten das Phosphorrohr an beiden Seiten zugeschmolzen, und mit den zuerst abgeschnittenen Spitzen gewogen. Man hat nun auf der einen Seite die Gewichtszunahme des Phosphorrohres, entsprechend dem der Luft entzogenen Sauerstoff; auf der anderen Seite giebt das Volumen des aus dem Aspirator abgeflossenen Oeles, welches in einem Gefäss von bekannter Capacität aufgegefangen ist, das Volumen des mit dem Sauerstoff gemengten Stickstoffs.

Man kann das Volumen des Stickstoffs, nachdem es auf normalen Druck und Temperatur reducirt ist, in Gewicht umrechnen, wodurch sich das Gewicht der untersuchten Luft und das Gewicht des erhaltenen Sauerstoff ergiebt. Man habe z. B. 0,1779 Grm. Sauerstoff neben 500 C.C. Stickstoff von 15° C. und $0^{m},750$ gefunden; das Volumen bei 0° C. und $0,76^{m}$ des letzteren ist dann 467,71 C.C. und sein Gewicht also = 0,58791 Grm. (1 Liter Stickgas = 1,2561 Grm.). Man hat daher 0,1779 Grm. Sauerstoff auf 0,5879 Grm. Stickstoff; das

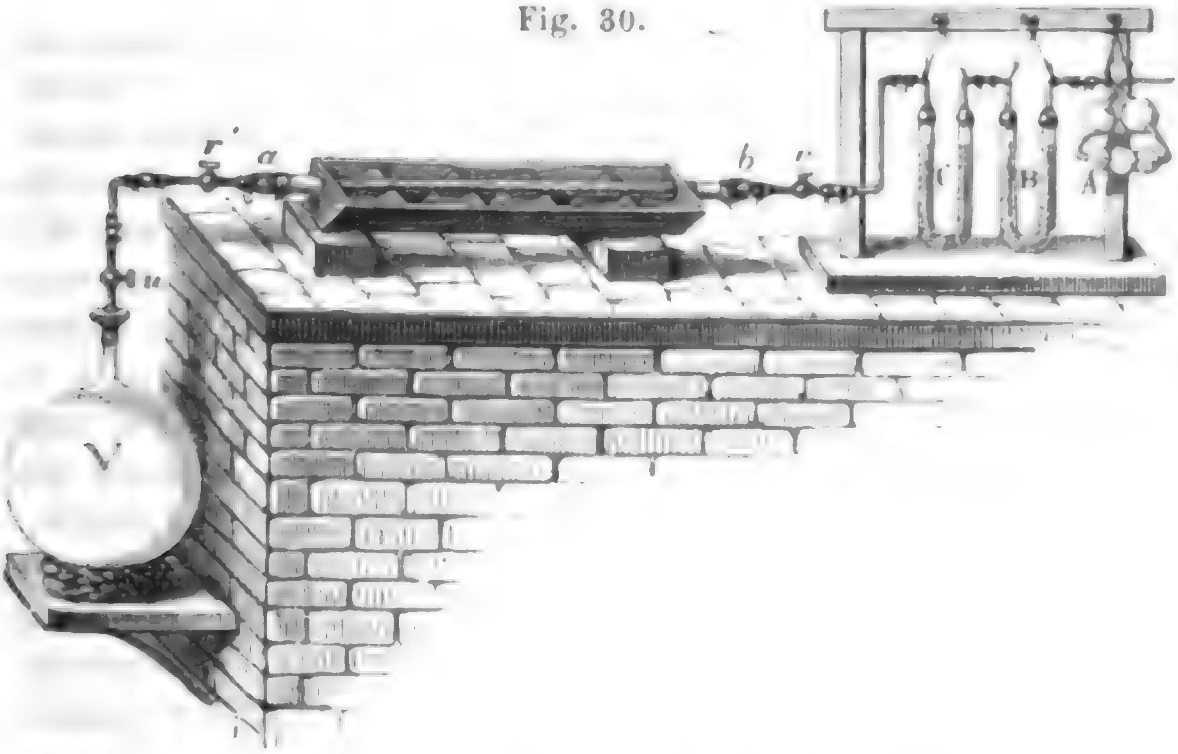
Digitized by Google

ist in 100 = 23,2 Gewichtstheile Sauerstoff auf 76,8 Gewichtstheilen Stickstoff.

Die Genauigkeit, welche nach diesem Verfahren zu erreichen ist, beträgt 0,1 bis 0,2 Proc., um welches die verschiedenen Versuche von einander differiren (Brunner), ist also geringer als bei dem eudiometrischen Verfahren. Brunner fand in Bern 22,95 Grm. Sauerstoff in 100 Grm. Luft; Verver[1]) fand in Gröningen nach der gleichen Methode 23,0 Grm. Sauerstoff.

Dumas und Boussingault[2]) brauchen als eudiometrisches Mittel glühendes Kupfer, und zwar pulveriges durch Wasserstoffgas reducirtes. Ein Verbrennungsrohr von schwer schmelzbarem Glase (Fig. 30) mit solchem Kupfer gefüllt, wird mit den beiden Hähnen *r* und *r'* verbun-

Fig. 30.



den; es wird in einem Röhrenofen, wie er bei den Elementaranalysen gebräuchlich ist, gebracht, und auf der einen Seite mit dem Ballon *V*, auf der anderen Seite mit dem Uförmigen Röhren *C* und *B* und dem Kugelapparat *A* verbunden; der letztere enthält Kalilauge; *B* enthält mit Kalilauge, *C* mit concentrirter Schwefelsäure getränkten Bimsstein. Ehe der Apparat zusammengesetzt ward, ist der Ballon *V* und das Rohr *a b* luftleer gepumpt, und jedes für sich gewogen. Nachdem die einzelnen Theile des Apparates luftdicht mit einander verbunden sind, wird das Rohr *a b* zum Glühen erhitzt, worauf zuerst der Hahn *r*, später *r'* uud der Hahn *u* des Ballons geöffnet wird, letztere aber im Anfange natürlich nur sehr wenig, später allmälig weiter, damit die Luft nur ganz langsam, und in einem möglichst gleichförmigen Strom, der sich an der Schnelligkeit der durch den Kaliapparat *A* aufsteigenden Blasen beurtheilen lässt, über das glühende Kupfer streicht. Der Versuch ist beendigt, sobald der Ballon *V* bei ganz geöffneten Hähnen keine Luft mehr einsaugt. Nachdem dann die drei Hähne geschlossen sind, werden nach dem Erkalten das Rohr mit Kupfer, wie der Ballon *V* gewogen. Beide haben an Gewicht zugenommen; die Zunahme des

[1]) Bullet. de sc. ph. et nat. en Neerlande 1840, p. 101; Berzelius' Jahresber. Bd. XXVI, S. 44.

[2]) Compt. rend. T. XII, p. 1005; Annal. de chim. et phys. [3.] T. III, p. 257; Pharm. Centralbl. 1842, S. 437; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIV, S. 65.

Digitized by Google

Rohres *a b* gegen die erste Wägung ist das Gewicht des vom Kupfer aufgenommenen Sauerstoffs + dem Gewichte von Stickstoff, welches natürlich das Rohr nach dem Versuch füllt. Nach der ersten Wägung wird das Rohr luftleer gepumpt und nochmals gewogen; es ergiebt sich hier eine Abnahme, die der im Rohre enthaltenen Stickstoffmenge entspricht.

Ebenso ist der Ballon *V* gewogen; diese Wägung erfordert aber einige Sorgfalt; denn bei seiner Grösse (Dumas und Boussingault wandten Ballons von 10 bis 15 Liter Inhalt an) ist das Ergebniss der Wägung merkbar unrichtig, wenn der Ballon nicht vor und nach dem Versuch bei genau gleichem Druck und Temperatur gewogen wird. Um die durch verschiedene Temperatur und Dichtigkeit der Luft bei den beiden Wägungen entstehende Unrichtigkeit zu vermeiden, benutzt man, nach Regnault, als Thara für den ersten Ballon einen zweiten gleich grossen; beide Ballons werden mittelst Haken unter die Schalen der Wage aufgehängt; eine Aenderung des Thermometers oder Barometers hat hier, da sie beide Ballons gleichmässig afficirt und dadurch ausgeglichen wird, keinen Einfluss mehr auf die Richtigkeit der Wägung.

Der Gewichtsüberschuss des Ballons, so wie das Mehrgewicht des Rohres *a b* bei der zweiten Wägung gegenüber der dritten, geben zusammen das Gewicht des Stickstoffs.

Dumas und Boussingault fanden nun in Paris bei mehreren sehr wenig differirenden Versuchen, bei welchen sie gegen 4 bis nahe 6 Grm. Sauerstoff erhielten, in 100 Grm. Luft 22,92 bis 23,09 Grm., im Mittel 23,01 Grm. Sauerstoff bei schönem Wetter wie bei Regenwetter; bei sehr bedecktem Himmel erhielten sie 22,89 Sauerstoff.

Nach demselben Verfahren wurde in der Luft vom Faulhorn 22,97 (Bravais und Martin[1]); von Genf 22,87 bis 23,01 (Marignac[2]); zu Brüssel bei 12 Analysen 23,01 bis 23,08; bei zwei anderen Versuchen 23,11 und 23,14 (Stas[3]); zu Kopenhagen und Helsingör 22,96 bis 23,02 Proc. Sauerstoff gefunden und ähnliche Resultate auf Guadeloupe (Lewy[4]) erhalten. Danach berechnet sich aus dem Mittel nahe 23,0 Gewichtsprocent Sauerstoff auf 77 Proc. Stickstoff. Um diese Gewichtsprocente in Volumenprocente zu verwandeln, hat man die Zahlen mit den betreffenden specifischen Gewichten zu dividiren: $\frac{23}{1,1057} = 20,8$ Vol. Sauerstoff und $\frac{77}{0,972} = 79,2$ Vol. Stickstoff. Umgekehrt kann man die direct gefundenen Volumenprocente (S. 434) in Gewichtsprocente verwandeln; $20,95 \times 1,1057 = 23,16$ Gewichtstheile Sauerstoff auf $79,05 \times 0,972 = 76,83$ Gewichtstheile Stickstoff. Man sieht, dass diese Resultate mit den eudiometrischen Versuchen von Regnault und von Bunsen hinreichend genau übereinstimmen, zumal wenn man erwägt, wie leicht bei den grossen Apparaten Wägungsfehler möglich sind, und dass das Gewicht des Glasrohres durch das Glühen sich sehr leicht verändern kann.

Natürlich lässt sich diese Methode auch in der Weise abändern, dass man das Kupfer haltende Rohr mit einem Aspirator verbindet,

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. III, p. 291. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XIV, p. 379. — [3]) Compt. rend. de l'acad. T. XIV, p. 570. — [4]) Compt. rend. T. XVII, p. 235; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 207.

Digitized by Google

oder auch den luftleer gepumpten Ballon, dessen Capacität bekannt sein muss, als Aspirator benutzt und so den Stickstoff durch Messung anstatt durch Wägung bestimmt. Der hier dadurch entstehende Fehler, dass man das Rohr *a b* nicht auspumpt, liegt bei Anwendung eines grösseren Luftvolumens wohl innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

Offenbar hat die volumetrische Bestimmungsmethode des Sauerstoffs nach Bunsen und Regnault viele Vorzüge vor dem Verfahren von Brunner und vor dem von Dumas und Boussingault, bei welchem man mit grossen Massen arbeitet, was grosse Apparate erfordert, die nicht überall zu Gebote stehen. Namentlich wenn man die Analyse nicht an Ort und Stelle ausführen kann, so hat die eudiometrische Methode den Vorzug, weil man leicht einige Cubikcentimeter Luft in einer Glasröhre auffangen und diese zuschmelzen kann, während es schwierig ist Ballons von 10 bis 20 Liter Inhalt luftdicht zu verschliessen, und umständlich ist sie zu transportiren.

Bei manchen Untersuchungen kommt es oft nur darauf an, den Sauerstoff der Luft rasch zu ermitteln; in dem Fall bestimmt man am einfachsten denselben nach dem Volumen mit Hülfe von pyrogallussaurem Alkali [1]). Man misst die Luft in einer Glasröhre über Quecksilber, bringt dann etwa $^3/_{100}$ des Volumens starke Kalilauge (1 Hydrat auf 2 Wasser) hinzu; eine Volumenverminderung giebt hier den Gehalt von Kohlensäure an (s. unten); man setzt Pyrogallussäure hinzu, entweder für sich in 5 bis 6 Thln. Wasser gelöst, oder mit wenig Zucker und etwas Wasser zu Kügelchen geformt; beim Schütteln, wobei die Wände von der Lösung befeuchtet werden, wird der Sauerstoff leicht absorbirt, wobei die Flüssigkeit sich allmälig dunkelbraun färbt. Sobald keine Raumverminderung erfolgt, ist aller Sauerstoff verschwunden; hat man nicht mehr Wasser genommen, als angegeben, so ist der Fehler durch die Tension des Wasserdampfes äusserst klein, so dass er vernachlässigt werden kann.

Wie früher angegeben, ist eine kleine Menge von Sauerstoff als Ozon in der Atmosphäre enthalten; seine Menge ist nach Witterung, Jahreszeiten und localen Verhältnissen wechselnd, aber immer absolut zu gering, um bestimmt werden zu können. Seine relative Menge lässt sich, nach Schönbein [2]), messen, indem man eine Farbenskale aufstellt aus Papierstreifen mit gebläutem Jodkaliumkleister von verschiedener Intensität, so dass Nr. 0 weiss ist, und Nr. 10 dunkel violett-blau. Verschiedene Beobachtungen stimmen darin überein, dass der Ozongehalt bei höherer Temperatur wie auch bei heiterem Himmel abnimmt; er fand sich stärker im Winter als im Sommer, mehr bei Schneewetter als bei Regenwetter; Nachts mehr als bei Tage; bei Gewittern nimmt der Ozongehalt oft plötzlich zu. In der Stadt ist der Ozongehalt geringer als ausserhalb derselben, und oft dort nicht nachweisbar, während er hier nicht leicht fehlt. Neumann [3]) hat die von verschiedenen Beobachtern erhaltenen Ergebnisse über den Ozongehalt der Atmosphäre zusammengestellt, und aus diesen und den früher bekannt gewordenen folgendes Resultat gezogen: Der Ozongehalt entspricht

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 107. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XCIII, S. 627, Bd. XCIV, S. 335; Wien. Akad. Ber. Bd. XVII, S. 191. — [3]) Pogg. Annal. Bd. CII, S. 614.

Digitized by Google

der Luftelektricität und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft; die Intensität des Windes vermehrt den Gehalt an Ozon; seine Menge steht im umgekehrten Verhältniss zur Temperatur. Bei niedrigerem Barometerstand ist die Luft ozonreicher. Der höchste Gehalt findet sich im Januar oder Februar; das Minimum im Juli oder September. Die bis jetzt über Ermittelung von Ozon angestellten Versuche erlauben noch nicht ganz bestimmte Resultate anzugeben.

Stickstoff. Die qualitative Untersuchung der Luft ergiebt, dass sie im normalen Zustande getrocknet neben einem hier nicht weiter zu beachtenden Kohlensäuregehalt nur Sauerstoff und Stickstoff enthält. Bei der Bestimmung des Sauerstoffs in trockener und kohlensäurefreier Luft wird daher durch Differenz zugleich der Stickstoff gefunden. Wenn also bei der eudiometrischen Analyse 20,9 bis 21,0 Vol. Sauerstoff gefunden wurden, so ergiebt sich der Stickstoffgehalt zu 79,1 bis 79,0 Vol. in 100 Luft.

Nach Brunner's und nach Dumas' und Boussingault's Versuchen beträgt das Gewicht des Stickstoffs in 100 Grm. Luft 76,9 bis 77,08, im Mittel 76,97, woraus sich 79,1 Volumenprocente berechnen. Natürlich lässt sich bei der Bestimmungsmethode des Sauerstoffs nach Dumas und Boussingault (s. S. 438) der Stickstoff auch messen, statt wägen, wenn man das Rohr *ab* mit einem Aspirator verbindet, oder wenn man einen Ballon von bekanntem Volumen anwendet.

Die Zusammensetzung der trockenen kohlensäurefreien Luft ist daher in 100: 20,95 Vol. Sauerstoff und 79,05 Vol. Stickstoff, oder in 100 Grm. 23,16 Grm. Sauerstoff auf 76,83 Grm. Stickstoff.

Wasser. Bei der chemischen Untersuchung der Luft handelt es sich gewöhnlich weniger um Bestimmung der Menge des Wasserdampfes, als dass dieser berücksichtigt werden muss, weil er das Volumen der Luft ändert. Handelt es sich so nur um Bestimmung des Volumens der trockenen Luft, so trocknet man das Luftvolumen durch Einführung einer Kugel von geschmolzenem Chlorcalcium oder von Kalihydrat (s. Analyse, volumetrische, für Gase Bd. I, S. 942 u. 943) vollständig aus, oder wenn man eine bei der gegebenen Temperatur mit Wasserdampf gesättigte Luft hat, so berechnet man das Volumen des Wasserdampfes aus der Tension nach den hierfür bekannten Tabellen, woraus sich dann das Volumen des Wasserdampfes und das der trockenen Luft ergiebt (s. oben S. 396).

Handelt es sich um Ermittelung des Wassergehaltes der freien atmosphärischen Luft, so kann dies nach dem älteren Verfahren mittelst des Hygrometers (s. d. Art.) geschehen, die entweder nur angeben, ob die Atmosphäre feuchter oder weniger feucht ist, von denen einige aber auch zur Bestimmung der Menge des Wasserdampfes dienen können. Die absolute Menge desselben in einem gegebenen Raum wird am besten durch die Spannkraft des vorhandenen Wasserdampfes ausgedrückt, die relative Menge ist dagegen der Quotient aus der ersten Zahl, dividirt durch diejenige, welche vermöge der Temperatur vorhanden sein könnte. Die letztere drückt den Grad der Sättigung des Raumes mit Wasserdampf aus, und von ihr hängen die hygroskopischen Erscheinungen der Atmosphäre ab. Ist nun, nach den unter Hygrometrie näher zu beschreibenden Methoden, z. B. ermittelt, dass der in der Luft vorhandene Wasserdampf eine Spannkraft von vier

Digitized by Google

Linien hat, und ist der Barometerstand 336 Linien, so macht die absolute Menge des Wasserdampfes in einem gegebenen Raum $^4/_{336} = ^1/_{84}$ desselben, oder die zur Menge der trockenen Luft im Verhältniss wie 1:83. Wäre die Temperatur der Luft hierbei 20° C., so würde die Tension des Wasserdampfes nahezu acht Linien betragen können, folglich würde die relative Dampfmenge oder Feuchtigkeit der Luft $^4/_8$ oder $^1/_2$ sein.

Kämtz giebt nach seinen zu Halle stündlich angestellten Beobachtungen für die Mittelwerthe der absoluten und der relativen Dampfmenge für unsere Gegenden nachstehende Zahlen:

Dampfmenge	Jan.	Feb.	Mrz.	Apr.	Mai	Juni	Juli	Aug.	Spt.	Oct.	Nov.	Dec.
absolute . . .	1, 85	2, 02	2, 29	2, 70	3, 52	4, 53	5, 11	4, 74	4, 24	3, 49	2, 52	2, 44
relative . . .	85, 8	81, 0	77, 3	71, 3	69, 2	71, 0	68, 5	66, 1	72, 8	78, 9	85, 6	86, 8

Die absolute Feuchtigkeit, in der ersten Zahlenreihe in Pariser Linien angegeben, ist also grösser in den wärmeren als in den kälteren Monaten, die relative Feuchtigkeit kleiner.

In den heissen Klimaten ist die absolute Menge des Wasserdampfes bedeutend grösser, er kann hier selbst im monatlichen Mittel auf 12 Linien und darüber steigen. In Benares in Indien z. B. betrug im Juli 1825 die mittlere Tension des Wasserdampfes 11,79 Linien; der Barometerstand war dabei 328‴,69, folglich der Druck der trockenen Luft 316‴,89; das Volumen des Wasserdampfes zur trockenen Luft verhält sich hier also = 1 : 26,88 (Poggendorff).

Da nun durch den vorhandenen Wasserdampf das Volumen der Luft verhältnissmässig vermehrt wird, so ist es natürlich, dass eine feuchtere Luft bei gleichem Volumen sauerstoffärmer ist als eine trockene. Es ist daraus ersichtlich, wie nur gleich trockene Luft in Beziehung auf ihre Zusammensetzung nach Stickstoff und Sauerstoff vergleichbar ist; denn enthielt z. B. 1 Vol. der feuchten Luft, wie sie zu Benares gefunden wird, 20,25 Vol. Sauerstoff, so würde sie im trockenen Zustande 21,0 Vol. des Gases enthalten, eine bemerkbare Differenz, wie man sieht.

Der Wassergehalt lässt sich nun auch direct dem Gewichte nach bestimmen[1]), man wendet dazu einen passenden nicht zu kleinen Aspirator an, von bekanntem Inhalt, den man mit mehreren Röhren, die Chlorcalcium oder mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein enthalten, verbindet, nachdem diese Röhren genau gewogen sind. Sobald alle Theile des Apparates luftdicht schliessen, setzt man den Aspirator in Thätigkeit, wobei die Luft durch die Röhren hindurchgeht, und hier den Wasserdampf vollständig abgiebt, ohne sonst eine Veränderung zu erleiden. Die Gewichtszunahme der Röhren giebt die Menge des Wassers an, welches in dem durch den Aspirator angezeigten Luftvolumen

[1]) Pogg. Annal. Bd. XX, S. 274; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. III, p. 309.

Digitized by Google

enthalten war. Da hier die Luft über Wasser aufgefangen wird, so hat man jetzt in dem Aspirator eine mit Feuchtigkeit gesättigte Luft, deren Volumen im trockenen Zustande sich nach der Tabelle über Tension des Wasserdampfes leicht berechnet; aus dem Volumen der trockenen Luft berechnet sich dann leicht, unter Berücksichtigung des Thermometers und des Barometers, das Gewicht der Luft (vergl. S. 397). Ein Beispiel mag dies verdeutlichen. Bei einem Versuch von Brunner waren in dem Aspirator 12,976 Liter von 10° C. und 722^{mm} gesammelt; da die Tension des Wasserdampfes bei 10° C. 9^{mm} ist (s. d. Art. Dampfspannung), so beträgt der Druck für die trockene Luft nur 713^{mm} und sein Volumen bei normaler Temperatur und Dichtigkeit ist daher 11,743 Liter. — Aus dieser Luftmenge wurden 0,094 Grm. Wasser erhalten, welche 116,8 C.C. Wasserdampf bei 0° C. und 760^{mm} geben; danach enthalten 1000 Vol. trockener Luft 9,9 Vol Wasserdampf. Dem Gewichte nach ist, da 11,743 Liter Luft = 15,1860 Grm., in 1000 Grm. Luft daher 6,2 Grm. Wasser enthalten. Der Gehalt an Wasserdampf in der Luft ist so veränderlich, dass sich hier ein Mittel nicht wohl angeben lässt; im Ganzen ist nach dem Obigen die Luft in wärmeren Klimaten und in der wärmeren Jahreszeit reicher an Wasserdampf; doch wechselt seine Menge selbst an der gleichen Localität nach Witterung, Windrichtung, Temperatur u. s. w. Man kann annehmen, dass 1000 Grm. Luft etwa 6 bis 8 Grm. Wasser enthalten. Verver hat bei 50 Versuchen in Gröningen im Maximum 10,18, als Minimum 6,1 Thle. Wasser in 1000 Luft gefunden. Der Wassergehalt kommt also bei der Untersuchung hauptsächlich in so weit in Betracht, als dadurch die absolute Menge der anderen Bestandtheile in 100 Thln. Luft verringert wird.

Kohlensäure. Dieses Gas ist auch ein nie in der Luft fehlender Bestandtheil, dessen Menge zu bestimmen ist.

Th. v. Saussure [1]) hat zuerst, um die Quantität derselben zu erforschen, genauere Versuche in grösserer Zahl, und zwar nicht weniger als 225, in den Jahren 1827 und 1829 angestellt. Er liess die zu untersuchende Luft in einem luftleer gepumpten Ballon von etwa 40 Liter Inhalt durch die Oeffnung des Hahnes strömen, schüttelte die Luft wiederholt mehrere Tage mit etwa 100 Grm. gesättigtem Barytwasser, brachte dann die trübe Flüssigkeit in eine Flasche, und von hier nach dem Absetzen auf ein Filter; weil er nicht unlöslich in Wasser ist, wird der Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Baryt ausgewaschen, zuletzt aber mit etwas ausgekochtem Wasser nachgewaschen, und dann in schwefelsauren Baryt verwandelt, aus welchem sich nun die Menge der Kohlensäure berechnet.

Weniger umständlich als nach dieser Weise lässt sich die Kohlensäure dem Gewichte [2]) nach (gleichzeitig mit dem Wasserdampf) bestimmen, indem man ein bestimmtes Volumen von getrockneter Luft über Kali oder Kalkhydrat leitet, und dessen Gewichtszunahme bestimmt.

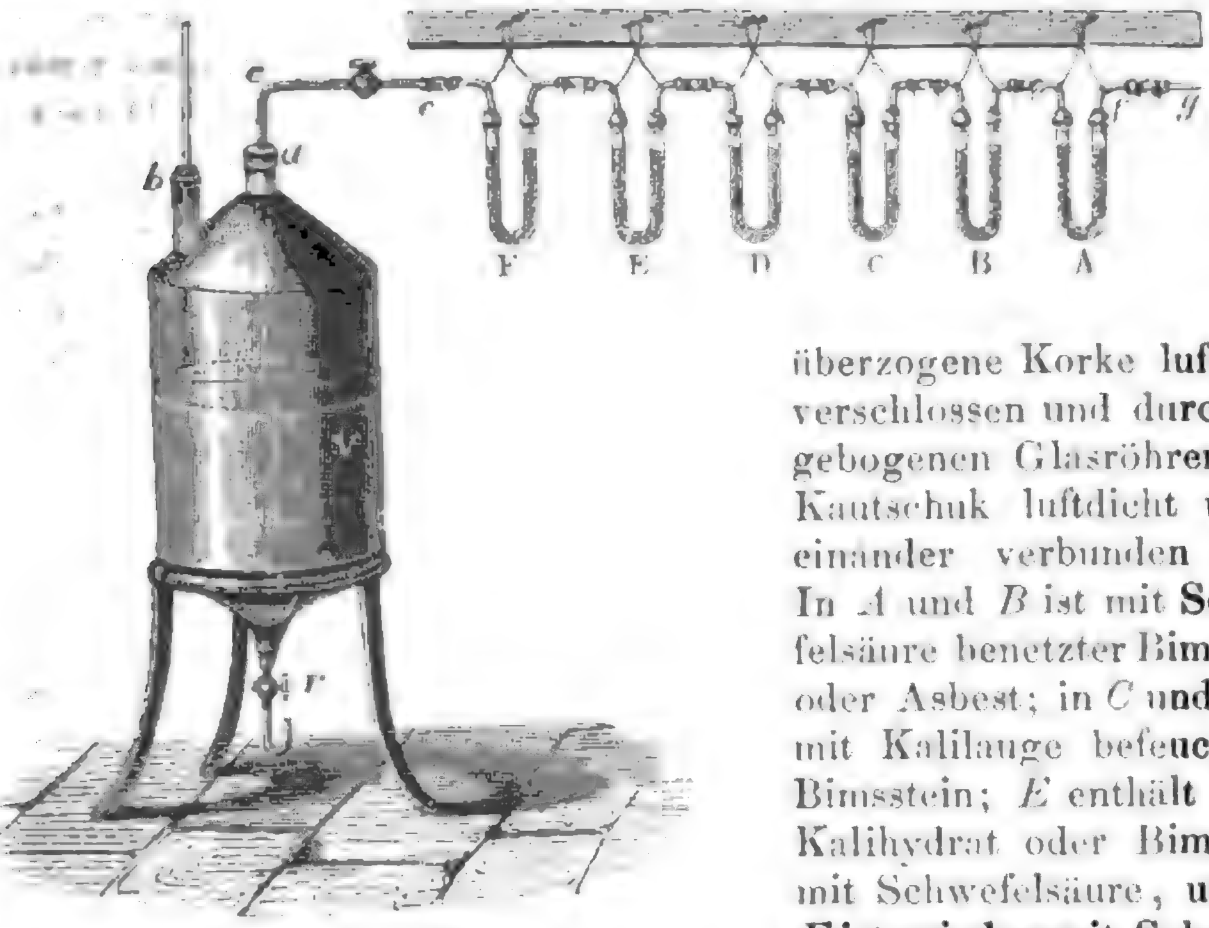
Man bringt hier einen geeigneten Apparat mit Röhren, die Alkali enthalten, in Verbindung, wobei nur Sorge zu tragen ist, dass das Alkali nicht gleichzeitig mit der Kohlensäure Wasser aufnehmen kann, natürlich

[1]) Gilbert's Annal. Bd. LIV, S. 72; Pogg. Annal. Bd. XIX, S. 391.
[2]) Pogg. Annal. Bd. XXIV, S. 569.

Digitized by Google

darf es aber auch nicht Wasser verlieren. Man wendet (Fig. 31) sechs U-förmige Röhren *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F* an, welche durch mit Siegellack

Fig. 31.



überzogene Korke luftdicht verschlossen und durch die gebogenen Glasröhren und Kautschuk luftdicht untereinander verbunden sind. In *A* und *B* ist mit Schwefelsäure benetzter Bimsstein oder Asbest; in *C* und *D* ist mit Kalilauge befeuchteter Bimsstein; *E* enthält festes Kalihydrat oder Bimsstein mit Schwefelsäure, und in *F* ist wieder mit Schwefelsäure getränkter Bimsstein. Selbstverständlich können die Röhren *A*, *B*, *E*, *F* auch Chlorcalcium enthalten; Brunner nahm in *C* und *D* feuchtes Kalkhydrat, und in *E* Schwefelsäure, um das aus dem Hydrat entweichende Wasser aufzunehmen. Nachdem die Röhren *A* und *B* zusammen, und die drei Röhren *C*, *D*, *E* auch gemeinschaftlich gewogen sind, werden alle sechs Röhren verbunden, und dann durch die Röhre *F* bei *e* mit einem passenden Aspirator vereinigt, durch welchen man 50 bis 100 Liter Luft von bekannter Temperatur und Druck durch die combinirten Röhren durchsaugt. In den Röhren *A* und *B* wird das atmosphärische Wasser absorbirt, in *C* und *D* wird die Kohlensäure zurückgehalten; sollte hier etwas Wasser verdampfen, so wird es in *E* verdichtet; *F* dient nur als Schutz gegen den Wasserdampf aus dem Aspirator und ist daher nicht gewogen. Man erhält hier nun (so wie aus der Gewichtszunahme von *A* und *B* den Wassergehalt) aus der Gewichtszunahme von *C*, *D* und *E* den Gehalt derjenigen Luftmenge an Kohlensäure, welche in den Aspirator getreten ist, deren Volumen sich aus dem Volumen des abgeflossenen Wassers berechnet; man erhält hier zuerst das uncorrigirte Volumen; durch Correction für Barometer und Thermometer und für die der Temperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes (s. d. Art. Aspirator S. 397) wird das richtige Volumen der trockenen Luft erhalten, aus dem sich dann das Verhältniss der Kohlensäure berechnet, entweder dem Volumen nach, wozu man die dem Gewichte nach gefundene Kohlensäure in Volume umrechnet (1 Liter wiegt bei 0° C. und 760^{mm} 1,967 Grm.) unter Berücksichtigung der Temperatur und Dichtigkeit der Luft, oder dem Gewichte nach, wozu man das Volumen der trockenen Luft auf 0° C. und 760^{mm} reducirt, und daraus ihr Gewicht (1 Liter Luft von 0° C. und 760^{mm} = 1,2932 Grm.) berechnet.

Mené [1]) giebt an, ohne Beweise dafür zu liefern, dass das Wasser der Luft von der Schwefelsäure in den ersten Röhren nicht vollständig absorbirt, sondern auch noch von dem Kali aufgenommen werde, weshalb der Kohlensäuregehalt zu hoch ausfalle. Er will daher die Kohlensäure durch Aetzlauge absorbiren, und diese dann mit titrirter Säure neutralisiren, so weit, dass wohl das vorhandene Aetzkali, aber nicht das kohlensaure Kali von der titrirten Säure gesättigt wird. Dieses Verfahren scheint wenig geeignet, genaue Resultate zu geben.

Hlasiwetz [2]) hat jedoch in neuerer Zeit nachgewiesen, dass auch das Brunner'sche Verfahren, wie es beschrieben ist, ungenaue und unter einander bedeutend differirende Resultate giebt, nach seinen Angaben, weil die Schwefelsäure nicht bloss Wasser, sondern auch Kohlensäure absorbirt, und weil die Kalilauge auch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, was H. Rose schon früher angegeben hat. Der wesentlichste Nachtheil der Brunner'schen Methode liegt aber in dem Umstande, dass die Gewichtszunahme des Kalis immer nur gering sein kann gegenüber der grossen Oberfläche der Glasröhren, was die Wägung selbst bei den besten Wagen höchst unsicher macht; Veränderungen in der Temperatur und dem hygroskopischen Zustande der Luft, Reiben mit Tüchern u. s. w. bringt schon für sich leicht Gewichtsveränderungen von 5, 10 und selbst mehreren Milligrammen hervor, wodurch die Resultate höchst unzuverlässig werden. Wenn als Absorptionsmittel für Wasser statt Schwefelsäure Chlorcalcium, und für Kohlensäure statt Kali Kalk angewandt wird, so werden die Resultate wegen der bleibenden grossen Glasflächen doch nicht viel genauer; Hlasiwetz erhielt nach der Brunner'schen Methode von 0,23 bis 7,3 Kohlensäure in 10000 Vol. Luft; einige Mal hatte das Gewicht der Kaliapparate sogar ab- statt zugenommen. Hlasiwetz suchte die Kohlensäure nach einem manometrischen Verfahren zu bestimmen in der Art, dass er zwei Gläser von gleicher Capacität, deren eines Kalilauge in einem dünnwandigen Glasröhrchen enthält, luftdicht mit einem horizontalen Rohr verband, in welchem sich ein Weingeisttropfen als Index befand; nach dem Zerbrechen des Kaliröhrchens durch starkes Schütteln musste die Kohlensäure absorbirt, und dadurch der Index verschoben werden, woraus das Volum der Kohlensäure berechnet werden kann. Es ist wohl begreiflich, dass diese Methode bei dem geringen Volum der Kohlensäure kein sehr genaues Resultat giebt.

Gilm [3]) hat nach einer von Mohr angedeuteten Methode die Kohlensäure bestimmt, indem er die Luft mittelst eines Aspirators durch eine Glasröhre von der Weite gewöhnlicher Verbrennungsröhren und von 1 Meter Länge, zog; die Röhre ist am unteren Ende schenkelförmig gebogen, oben in eine Spitze ausgezogen; sie ist bis über die Hälfte mit groben Glasstücken und mit klarem Barytwasser hinreichend gefüllt. Zwischen dieser Absorptionsröhre und dem Aspirator ist ein Glas mit Barytwasser angebracht, um sich zu überzeugen, dass die Kohlensäure vollkommen in der Röhre absorbirt ward. Nachdem etwa 60 Liter Luft durchgesogen sind, wird der in der Absorptionsröhre abgeschiedene kohlensaure Baryt bei Abschluss der Luft abfiltrirt, zuerst

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXIII. p. 222. — [2]) Sitzungsber. d. Wien. Acad. Bd. XX, S. 189; Chem. Centralbl. 1856, S. 575. — [3]) Sitzungsber. d. Wien. Acad. Bd. XXIV, S. 279; Chem. Centralbl. 1857, S. 760.

Digitized by Google

mit Wasser, welches mit kohlensaurem Baryt gesättigt ist, zuletzt einige Mal mit luftfreiem destillirtem Wasser abgewaschen; der kohlensaure Baryt aus der Röhre wie aus dem Filter wird dann in überschüssiger Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne abgedampft und zuletzt geglüht, um dann zunächst die Menge des Chlors zu bestimmen, am einfachsten durch Titriren nach Mohr (s. bei Chlor, Bestimmung u. s. w.). Natürlich kann man auch die Menge des Baryts auf irgend eine Weise bestimmen. Aus dem Chlorbarium berechnet sich dann die Kohlensäure.

Pettenkofer absorbirt die Kohlensäure der Luft durch Schütteln mit überschüssigem Kalkwasser von bekannter Stärke (es enthält in 1 Liter gewöhnlich 1,1 bis 1,3 Grm. Calciumoxyd: CaO), und bestimmt die Menge des nicht gefällten Kalks durch Titriren mit einer Probesäure. Als solche wendet er eine Lösung an, welche bei 17°,5 C. 2,250 Grm. krystallisirte Oxalsäure in 1 Liter enthält; 1 C.C. der Säurelösung sättigt 0,001 Grm. Calciumoxyd: CaO; der Punkt der Neutralisation lässt sich am genauesten erkennen, wenn man einen Tropfen der Flüssigkeit auf ein Curcumapapier bringt, an der Peripherie des Tropfens zeigt sich leicht die braune Färbung, wenn auch nur eine Spur Kalk noch gelöst ist; denn wenn auch nur 1 Tropfen Kalkwasser mit 12 bis 15 C. C. Wasser gemischt war, so zeigt die Flüssigkeit auf Curcumapapier, in der angegebenen Weise behandelt, noch sichtbar basische Reaction, während durch blosses Eintauchen diese nicht mehr deutlich erkannt wird.

Zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Luft füllt man nun eine trockene Flasche mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel von etwa 6 Liter Inhalt, deren Capacität genau bestimmt ist, mit der zu untersuchenden Luft, am besten in der Regel mittelst eines Blasebalgs; setzt dann 45 C. C. klares Kalkwasser hinzu, und schwenkt die Flasche, ohne heftiges Schütteln, zuweilen so, dass das Kalkwasser sich wieder auf den Wandungen ausbreitet. Nach mehrmaligem Schwenken ist in etwa ½ Stunde die Kohlensäure vollständig absorbirt; man giesst dann das trübe Kalkwasser in ein enges Becherglas, lässt es hier absetzen, nimmt dann 30 C. C. der klaren Flüssigkeit mit einer Pipette ab, und titrirt diese genau mit der Oxalsäure von der angegebenen Stärke. Aus der Menge der verbrauchten Oxalsäure mit 1,5 multiplicirt (da hier von den ursprünglich angewandten 45 C. C. nur 30 C. C. genommen wurden), berechnet sich der freie Kalk, welcher nicht mit Kohlensäure gesättigt ward, und durch Differenz erhält man also den durch Kohlensäure gesättigten Kalk, daher die Menge der Kohlensäure im Gewicht, aus welchem sich leicht das Volum derselben berechnet, da 1000 C.C. derselben bei 0°C. und 760^{mm} = 1,9676 Grm. wiegen.

Ist die Luft mehr als 10mal so reich an Kohlensäure als gewöhnliche atmosphärische Luft, so nimmt man auf je 1 Liter Luft 12 bis 15 oder mehr C. C. Kalkwasser.

Diese Methode hat vor den anderen beschriebenen, denen sie an Genauigkeit wenigstens gleich kommt, den Vorzug, dass ein Versuch sehr schnell beendigt ist, man erhält daher nicht bloss, wie bei Durchsaugung grösserer Luftmassen mittelst des Aspirators, den durchchnittlichen Gehalt, sondern man kann den augenblicklichen Gehalt der Atmosphäre an Kohlensäure bestimmen. Dieses Verfahren eignet sich daher besonders auch zur Bestimmung der Kohlensäure in der Zimmerluft, und

Digitized by Google

namentlich um die Zunahme derselben in kurzen Zeiträumen, selb von 5 zu 5 Minuten zu ermitteln (Pettenkofer [1]).

Saussure hatte bei seinen zahlreichen Versuchen als höchst Zahl 5,74 Vol., als niedrigste Zahl 3,15, im Mittel aller Versuche 4, Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft gefunden.

Verver [2]) hatte mittelst des Aspirators im Maximum 5,05, i Minimum 3,57, im Mittel von 90 Versuchen 4,18 Vol. Kohlensäu gefunden. Lewy [3]) fand (1847 und 1848) in Neu-Granada im no malen Zustande als Maximum 5,0, als Minimum 3,6, im Mittel seine Versuche nahe 4,01 Vol. Kohlensäure. Gilm fand in Innspruck i 20 Versuchen von November 1856 bis März 1857 von 3,8 bis 4,6 Vo Kohlensäure.

Nach diesen unter so verschiedenen Umständen angestellten un nahe übereinstimmenden Versuchen enthalten also 10000 Thle. Luft i Mittel dem Volum nach etwa 4,1, und dem Gewicht nach 6,2 Thle. Kol lensäure. Danach kann die Angabe von Mené, dass er nach seine Verfahren nur 1 Vol. Kohlensäure fand, während er mit dem Aspirat mehr als 5 Vol. gefunden hatte, unberücksichtigt bleiben.

Schon die Untersuchungen von Saussure zeigten, dass in de Gehalt an Kohlensäure ein gewisser Wechsel nach Tages- und Jahre zeiten stattfinde; er fand des Tages als Maximum 5,4, als Minimu 3,15, im Mittel aller Versuche 3,38 Kohlensäure; Nachts dagegen a Maximum 5,74, Minimum 3,21, Mittel 4,3 Vol. Kohlensäure. Die Lu ist also in der Nähe der Erdoberfläche Nachts etwas reicher an Kohle säure, das Maximum findet sich hier gegen Ende der Nacht, wie da Minimum gegen Ende des Tages. Weiter ist der Kohlensäuregeha im Sommer etwas grösser als im Winter.

Ausserdem haben verschiedene Witterungs- und Localverhältniss einen Einfluss auf den Gehalt der Luft an Kohlensäure. Bei starke Winde soll sich der Kohlensäuregehalt um etwas steigern, im Verhäl niss wie 1,000 : 1,058. Bei anhaltendem Regenwetter verringert sic der Kohlensäuregehalt, und ebenso ist er etwas geringer über Wasse und über feuchtem Boden.

In Neu-Granada enthielt die Luft in der trockenen Zeit im Mitt 4,6, in der Regenzeit als Maximum 3,8, als Minimum 3,6 Vol. Kol lensäure (Lewy).

Auf dem Genfer See enthielt die Luft 4,39, auf dem Lande gleic zeitig 4,60 Vol. Kohlensäure, und während in trockenen Monaten de Gehalt an Kohlensäure zwischen 4,8 und 5,2 Vol. schwankte, betru er in feuchten Monaten 3,6 bis 4,5 Vol. (Saussure).

Boussingault und Lewy fanden bei gleichzeitigen Versuche in Paris 3,19 Vol., und auf dem Lande zu Andilly 2,99 Vol. Kohle säure, welche Differenz sich constant zeigte, und grösser ist als de wahrscheinliche Beobachtungsfehler [4]).

Die zunächst über dem Meere lagernde Luftschicht enthielt Mi tags 3 Uhr 5,4 Vol.; Morgens 3 Uhr nur 3,3 Vol. Kohlensäure; di Zunahme rührt hier wohl daher, dass Mittags in Folge der Erwärmun durch die Sonnenstrahlen so wie Sauerstoff auch Kohlensäure aus de Wasser sich der Luft beimischt.

---

[1]) Nach Privatmittheilung einer demnächst erscheinenden Abhandlung. — [2]) Bulle de sc. ph. et nat. en Neerlande 1840, p. 191; Berzelius' Jahresber. Bd. XXII, S. 4
[3]) Literatur s. oben S. 434. — [4]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. X, p. 470.

Digitized by Google

Saussure hatte weiter beobachtet, dass der Gehalt an Kohlensäure in den oberen Luftregionen, wohl wegen der hier weniger entwickelten Vegetation, reicher an Kohlensäure sei; Versuche in dieser Richtung von Schlagintweit[1]) haben Saussure's Angaben bestätigt. Saussure hatte auf den Bergen bis zu 5,5 Kohlensäure gefunden. Schlagintweit fand in Berlin 3,9 bis 4,5 Vol. Kohlensäure; in der Umgebung vom Monte Rosa erhielt er, in Meereshöhen von 3100 bis zu 4224 Meter, im Maximum 9,03 Vol. Kohlensäure; der Gehalt sank auf das beobachtete Minimum von 5,9 Vol., wenn der Beobachtungsort mit dichten aus der Tiefe aufsteigenden Wolken umgeben war. Als Mittel in diesen Höhen nimmt er in 10000 Thln. Luft 7,9 Vol. oder nahe 12 Gewichtstheile Kohlensäure, also etwa doppelt so viel als in der Ebene. Schlagintweit ist der Ansicht, dass die Kohlensäure, von der Oberfläche allmälig zunehmend, bei etwa 3300 Meter Meereshöhe ihr Maximum erreicht, bei grösseren Höhen aber gleich bleibe.

Der Kohlensäuregehalt kann nun selbst in der freien Atmosphäre vorübergehend locale Zunahmen erfahren, was sehr natürlich erscheint, wenn man bedenkt, welche grosse Massen Kohlensäure an einzelnen Orten in Folge vulkanischer Thätigkeit oder aus anderen Ursachen theils gasförmig, theils lose in Wasser gelöst aus dem Erdinnern dringt und sich hier den nächsten Luftschichten beimengt, wobei die fortwährend in der Luft stattfindende Bewegung freilich eine baldige Mengung mit den übrigen Luftschichten bewirkt. Auffallende Erscheinungen sind hier namentlich von Lewy auf dem Plateau von Bogota beobachtet; in den Monaten von März bis Juli hatte er 3 bis 4 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft gefunden; in den Monaten August und September stieg der Gehalt auf 49 Vol., eine Zunahme, die theils durch die Thätigkeit der Vulkane, hauptsächlich aber dadurch veranlasst sein soll, dass in dieser Zeit grosse Brände in der Ebene zur Urbarmachung des Bodens stattfanden.

Der normale Gehalt an Kohlensäure in der Luft, etwa 0,04 Proc. dem Volumen nach, ist nicht so bedeutend, dass durch Gegenwart dieser Säure die Genauigkeit der Resultate bei Bestimmung des Sauerstoffs in der Luft beeinträchtigt wird. Sobald der Gehalt aber steigt, ist es nöthig, die Luft kohlensäurefrei anzuwenden.

Ammoniak. Der Gehalt der Luft an Ammoniakverbindungen ist so gering, dass es nur bei Untersuchung grosser Mengen Luft möglich ist, sogar das Vorhandensein derselben nachzuweisen; um die Quantität zu bestimmen, muss man grössere Luftvolume untersuchen. Die zu untersuchende Luft wird hier mittelst eines Aspirators durch Säure geleitet, aus welcher dann das Ammoniak durch Platinchlorid als Platinsalmiak gefällt wird. Bei den geringen Quantitäten, welche davon erhalten werden, ist es nöthig, dass man sich durch einen Versuch überzeugt, ob die Säure und das Platinchlorid ganz frei von Ammoniak sind, oder dass man bestimmt, wie viel sie davon enthalten, um diese Quantität nachher in Abzug bringen zu können.

Da man, um nur einigermaassen hinreichende Mengen Ammoniak zu erhalten, mehrere Cubikmeter Luft in Untersuchung nehmen muss, so stellte Bineau, um das Abmessen solcher Luftquantitäten zu vermeiden,

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXVI, S. 442, Bd. LXXXVII, S. 293; Pharm. Centralbl. 1853, S. 4; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 257, 1852, S. 356.

Digitized by Google

eine Schale mit verdünnter Schwefelsäure, und eine zweite mit verdünnter Natronlösung neben einander auf, nach Ablauf von je einem Monat wird dann die Menge Ammoniak in der Säure und die Menge Kohlensäure im Alkali bestimmt; unter der Annahme, dass die Luft durchschnittlich 0,0006 ihres Gewichtes an Kohlensäure enthalte, wurde dann das Gewicht der Luft, welche Ammoniak abgegeben hatte, berechnet.

Die Quantitäten Ammoniak sind nun ausserordentlich verschieden gefunden; in 1 Million Gewichtstheilen Luft sind gefunden [1]):

	Ammoniak		kohlensaures Ammoniumoxyd
von Gräger in Mühlhausen im Mai in vier Regentagen	0,33	oder	0,94
von Kemp, 300 Fuss über dem Irländischen Meer, im Juni und Juli bei heiterem Wetter	3,6	„	10,37
von Fresenius in Wiesbaden in 40 Tagen im August und September	0,098	„	0,28
in 40 Nächten in den gleichen Monaten	0,169	„	0,47
von Horsford in Boston im Juli	47,6	„	134,8
ebendaselbst im December	1,2	„	4,2
von Ville in Paris im Mittel von 16 Versuchen, 1849 und 1850	23,7	„	66,9
von Pierre zu Caen im Winter 1852, 3 Meter über dem Boden	3,5	„	9,9
von Pierre zu Caen von Mai 1852 bis April 1853, 8 Meter über dem Boden	0,5	„	1,4
von Bineau zu Lyon $7^1/_2$ Meter über dem Boden, im Mittel	0,33	„	0,9
von Bineau auf dem Observatorium, 32 Meter über dem Boden, im Mittel	0,21	„	0,6
von Bineau zu Caluire bei Lyon, im Sommer	0,08	„	0,2
im Winter	0,04	„	0,1

Zu den Bestimmungen ward hier meistens etwa $^1/_2$ bis 1 Cubikmeter Luft genommen; Ville hält diese Mengen für zu gering, und nahm, um genauere Resultate zu erhalten, 20 und zuletzt 55 Cubikmeter Luft.

Die erhaltenen Resultate sind so abweichend (von 0,1 bis zu 134,8 kohlensaures Ammoniak), dass sich kein Mittel angeben lässt; die Schwankungen mögen zum Theil durch locale Ursachen, zum Theil durch Witterungsverhältnisse bedingt sein; doch mag auch die Menge nach Tages- und Jahreszeit wechseln.

Bineau fand in Lyon die Luft reicher an Ammoniak, als gleichzeitig zu Caluire in der Nähe von Lyon; Horsford fand dagegen gleichzeitig denselben Ammoniakgehalt in Boston an der Seeküste, und

[1]) Gräger, Arch. d. Pharm. Bd. XLIV, S. 35. — Kemp, Chem. Gaz. 1848, p. 99; Pharm. Centralbl. 1858, S. 315. — Fresenius, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 100; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 218. — Horsford, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 243. — Ville, Compt. rend. de l'acad. T. XXXV, p. 464. — Pierre, Compt. rend. T. XXXIV, p. 878, T. XXXVI, p. 694. — Bineau, Compt. rend. T. XXXIV, p. 877; Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLII, p. 462; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 315. — Barral, Compt. rend. T. XXXIV, p. 288, T. XXXV, p. 427.

Digitized by Google

in der Stadt selbst an einem sehr unreinen und dicht bevölkerten Platze; er fand aber einen auffallenden Unterschied im Sommer und Winter; bei den von Juli bis December fortgesetzten Versuchen fand regelmässige Abnahme statt, so dass die Atmosphäre im December nur etwa $^1/_{40}$ so viel Ammoniak enthielt als im Juli. Aber es zeigen sich in verschiedenen Jahren grosse Abweichungen. Ville fand im Jahre 1849 als Maximum 31,7 und als Minimum 17,7; im Jahre 1850 Maximum 27,3, Minimum 16,5. Pierre hatte im Winter 1852 3,5 Thle., bei Versuchen vom Mai 1852 bis April 1853 nur 0,5 Ammoniak gefunden. Natürlich lässt sich nicht ermessen, wie weit die Genauigkeit der Beobachtung selbst geht. Nur das lässt sich mit Gewissheit sagen, dass nach Regenwetter die Luft, wegen seiner grossen Löslichkeit, ärmer an Ammoniak sein muss; in Folge dieser Löslichkeit finden wir auch Ammoniak immer in den atmosphärischen Niederschlägen. Barral fand in 1 Million Gewichtstheilen Regenwasser bei Beobachtungen vom Sommer 1851 bis Sommer 1852, 1 bis 9 G.-Thle. Ammoniak; Bineau fand im Februar sogar 18 bis 30 Thle. Ammoniak, nach späteren Mittheilungen, nach den im Laufe von 1853 angestellten Beobachtungen, ist der Gehalt an Ammoniak im Winter 16,3, im Frühling 12,1, im Sommer 3,1, im Herbst 4,0, im Mittel des ganzen Jahres 6,8 Thle. Ammoniak. Boussingault[1]) fand in 1 Liter Thau (Mitte August bis Ende September 1853) auf dem Lande 3 bis 6 Milligrm. Ammoniak; in 1 Liter Wasser, welches er auf einem Hofe in Paris durch Abkühlung der Luft an einem mit Eis gefüllten Gefässe condensirt hatte, 10 Milligrm. Ammoniak. Auch im Schnee findet sich Ammoniak; Boussingault fand im Liter Wasser von frisch gefallenem Schnee 1,78 Milligrm. Ammoniak; im Gletschereis fand Horsford $^1/_{9000000}$ Ammoniak; Mené fand es in Hagelkörnern; er fand, dass bei langsam fallendem Regen das Wasser reicher an Ammoniak sei.

Allen diesen Beobachtungen nach, ist das Ammoniak ein wohl stets in höchst wechselnden Mengen vorhandener Bestandtheil der Atmosphäre; seine Menge ist jedenfalls so gering, dass bei Angabe der quantitativen Zusammensetzung der Luft das Ammoniak übersehen werden kann.

Jod. In noch geringerer Menge als das Ammoniak ist jedenfalls das Jod in der Atmosphäre enthalten, dessen Bestimmung daher durchaus ungenau ausfallen muss, oder dessen Menge vielmehr nur geschätzt werden kann. Chatin fand in 4000 Liter Luft Jod, dessen Menge er zu 0,002 Milligrm. angiebt, das wäre in 1 Million G.-Thl. Luft etwa 0,4 Thl. Jod. Ankum schätzt die Menge Jod, nach Untersuchung von 5 bis 7 Cubikmeter Luft auf 1 Milligrm. in 2 bis 3 Millionen Liter Luft, was in 1 Million G.-Thl. Luft etwa 0,3 bis 0,4 Thle. Jod geben würde. Auch im Regenwasser wie im Thau fand Chatin Jod, 10000 Grm. vom ersteren enthielten nur 0,0005 Grm. Jod. Wie oben erwähnt (s. S. 429), haben andere Chemiker überhaupt kein Jod in der Luft nachweisen können.

Kohlenwasserstoff (?). Endlich hat man auch versucht den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen, der nicht als Kohlensäure und als Wasser in der Luft enthalten ist. Dazu wird die ge-

---

[1]) Compt. rend. de l'ac. T. XLIV, p. 1084.

Digitized by Google

trocknete und kohlensäurefreie Luft über glühendes Kupferoxyd geleitet, und dann wie bei der organischen Elementaranalyse Wasser und Kohlensäure bestimmt. Boussingault fand in 100000 Vol. Luft 5 bis 13 Vol. Wasserstoff; Verver erhielt Kohlensäure und Wasser in der Menge, dass sich auf 100000 Vol. Luft 14,8 bis 22,4 Vol. Wasserstoffgas und 10,4 bis 17,3 Vol. Kohlenstoff berechnen würde; Vogel berechnet auf 100000 G.-Thle. Luft 41,1 Kohlenstoff und 2,2 bis 0,8 Wasserstoff.

Zusammensetzung der Luft. Wenn wir nun das Ammoniak, das Jod und die Kohlenwasserstoffverbindung als in äusserst geringer Menge vorhanden unberücksichtigt lassen, so enthält die trockene Luft in 100 im Mittel:

Stickstoff . .	79,02	Vol.
Sauerstoff . .	20,94	„
Kohlensäure .	0,04	„
Luft	100,00	Vol.

Oder:

Stickstoff . .	76,84	Grm.
Sauerstoff . .	23,10	„
Kohlensäure . .	0,06	„
Luft	100,00	Grm.

Da nun das Gesammtgewicht der Atmosphäre sich zu mindestens 5 Trillionen Kilogramm annehmen lässt, so ist die ganze Kohlensäuremenge der atmosphärischen Luft über 3000 Billionen Kilogramm, die Sauerstoffmenge über 1,19 Trillionen Kilogramm und die Stickstoffmenge = 3,99 Trillionen Kilogramm.

Bei der grossen Masse der ganzen Atmosphäre gewinnen selbst relativ kleine Grössen ungeheure Dimensionen; nimmt man den Gehalt von kohlensaurem Ammoniak nur zu 0,000001 an, und diese Grösse erreicht er unzweifelhaft häufig, so ist doch das Gesammtgewicht des kohlensauren Ammoniaks in der Atmosphäre über 5 Billionen Kilogramm.

Die atmosphärische Luft ist keine chemische Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff. Lassen wir die Kohlensäure ausser Acht, so finden wir, dass die Luft zu verschiedenen Zeiten wie an allen Theilen der Erde, wo sie bis jetzt untersucht ward, in der Ebene wie auf den Bergen, bis auf kleine Schwankungen immer die gleiche Zusammensetzung zeigt. Diese Thatsache ward schon früher nach den weniger vollkommenen und weniger übereinstimmenden Analysen als wahrscheinlich angenommen, und bei der offenbaren geringeren Genauigkeit der älteren Methoden schliessen Thomson, Prout u. A., dass Sauerstoff und Stickstoff der Atmosphäre miteinander chemisch verbunden seien, und zwar im Verhältniss wie 4 Vol. Stickstoff auf 1 Vol. Sauerstoff, so dass die Verbindung als N_2O zu bezeichnen sei, also ein unter dem Stickoxydul stehendes Oxyd des Stickstoffs. Die Annahme, dass beide Gase mit einander chemisch verbunden, und nicht bloss gemengt seien, ist jetzt nicht mehr zulässig, nachdem viele Analysen, die unzweifelhaft hinreichend genau sind, nachgewiesen haben, dass das Verhältniss nicht 20 : 80, sondern weniger ein-

Digitized by Google

fach 21 : 79 sei, ein Verhältniss, das sich vorübergehend und innerhalb gewisser Gränzen ändern kann. Ueberdies sprechen auch alle anderen Umstände gegen die Annahme, dass beide Gase chemisch verbunden seien. Die Luft hat alle physikalischen und chemischen Eigenschaften, das Lichtbrechungsvermögen, die Dichtigkeit u. s. w. eines Gemenges; es zeigen sich weder beim Zusammenbringen der Gase noch beim Hinwegnehmen des Sauerstoffs z. B. durch eudiometrische Mittel, irgend Erscheinungen, die auf das Stattfinden oder Zerlegen einer chemischen Verbindung hin schliessen liessen, indem die Luft durchaus ein ganz anderes Verhalten zeigt als die eigentlichen Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff, Stickoxydul u. s. w. Endlich zeigt das Verhalten der Luft gegen Wasser, indem relativ mehr Sauerstoff als Stickstoff absorbirt wird, unzweifelhaft, dass die Gase gemengt sind. Wäre Luft eine chemische Verbindung von 4 Vol. Stickstoff mit 1 Vol. Sauerstoff, so müsste das Wasser auch 4 Maass Stickstoff auf 1 Maass Sauerstoff, oder wenn es die Verbindung zersetzte, dieselben jedenfalls in einem anderen einfachen Verhältnisse lösen. Dies ist nun nicht der Fall, das Wasser löst die einzelnen Gase wie immer bei Gemengen im Verhältniss der Löslichkeit jedes einzelnen Gases für sich, und seiner relativen Menge; es lösen nun 1000 Wasser von reinem Sauerstoff 46, und von reinem Stickstoff 25 Vol.; aus der Luft aber: 20,95 . 0,046 = 0,0096 Vol. Sauerstoff und 79,05 . 0,025 = 0,01976 Stickstoff; demnach müssen 100 Thle. in Wasser gelöste Luft 32,5 Vol. Sauerstoff auf 67,5 Vol. Stickstoff enthalten, was vollkommen mit der Erfahrung übereinstimmt (s. S. 452).

Dalton hatte früher die Ansicht aufgestellt, dass wenn Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure mit einander nur mechanisch gemengt seien, und nach seiner Annahme nur unter sich, nicht aufeinander, einen Druck ausüben, mithin jedes der Gase gleichsam für sich eine Atmosphäre bilde und diese einen entsprechenden Druck ausübe, so dass die Summe daraus dem von dem Barometer angezeigten Druck entspreche, so könne das Verhältniss der Gase sich nicht in allen Höhen gleich bleiben, sondern müsse sich so ändern, dass die Luft in grösseren Höhen reicher an Stickstoff, also ärmer an dem schwereren Sauerstoff und an Kohlensäure wäre. Enthält z. B. die trockene Luft an der Erdoberfläche 78,95 Vol. Stickstoff auf 21,00 Vol. Sauerstoff und 0,05 Vol. Kohlensäure, und ist der Barometerstand, d. i. der Gesammtdruck der Gase 335 Pariser Linien, so berechnen sich danach folgende Verhältnisse:

Höhe Par. Fuss.	Druck.			Zusammen.	Volumenverhältnisse.		
	Stickstoff	Sauerstoff.	Kohlensäure.		Stickstoff.	Sauerstoff.	Kohlensäure.
0	257,66'''	77,09'''	0,25'''	335,00'''	78,950	21,000	0,050
10000	173,00	49,04	0,13	222,17	79,885	20,070	0,046
20000	116,15	31,20	0,07	147,42	80,820	19,140	0,042

Hiernach müsste also die Luft in 10000 Fuss Höhe 20,7, und über 20000 Fuss Höhe 19,1 Vol. Sauerstoff enthalten; auch der Kohlensäuregehalt sollte sich von 0,05 auf 0,042 verringern. Die Bestimmungen

Digitized by Google

der Gase sind nun hinreichend genau, um das sicher zu stellen, dass die Luft in höheren Schichten nicht weniger Sauerstoff (Gay-Lussac, Dumas und Boussingault, Martin und Bravais, Lewy), und dass sie dort vielleicht mehr, aber nicht weniger Kohlensäure enthält als in den unteren (Schlagintweit); so dass die Thatsachen entschieden gegen die Dalton'sche Ansicht sprechen.

Die Luft wird daher jetzt allgemein als ein Gemenge angesehen. Dass hier die Gase von verschiedenem specifischen Gewichte so gleichmässig gemengt sind, ist theils bedingt durch das Diffusionsvermögen der Gase und theils durch die grosse Beweglichkeit derselben, und dadurch dass fortwährend Strömungen nach verschiedenen Richtungen in der Luft stattfinden.

In Wasser gelöste Luft. In Folge der Löslichkeit der die Atmosphäre bildenden Gase in Wasser wird jedesmal, wenn Luft mit Wasser in Berührung kommt, sich davon lösen; alles Flusswasser, das Regenwasser, destillirtes Wasser, welches an der Luft gestanden hat, enthält die Bestandtheile der Luft gelöst, wie oben angegeben, in einem der Löslichkeit der Gase und ihrer relativen Menge entsprechenden Verhältniss. Nach Dalton enthält 1 Liter süsses Wasser 46, nach Lewy's und Morren's nahe übereinstimmenden Versuchen 40 C.C. Luft; nach Schlagintweit waren in Alpbächen nur 13 bis 26 C.C. Luft enthalten; Salzwasser löst weniger Luft, das Meerwasser enthält nur 20 Vol. Luft in 1000 Vol. Wasser. Die Menge wechselt nach der Witterung, das Wasser enthält viel mehr Luft bei klarem Himmel. Im Schneewasser fand Lampadius 33 C.C. Luft; H. Schlagintweit fand in 1000 C.C. weissem Gletschereis 47 C.C. Luft; in blauem Gletschereis 29 C.C.; im Firn 23,6 C.C.; in frischgefallenem Schnee 34,2 C.C. Luft.

Genauer ist die Löslichkeit der Luft in Wasser von Bunsen bestimmt (s. unter Absorption Bd. I, S. 36).

Die Luft wird aus dem Wasser durch längeres Kochen vollständig ausgetrieben, sie enthält im normalen Zustande, wenn nicht durch Einwirkung von im Wasser vorhandenen Substanzen Zersetzungen stattgefunden haben, mehr Sauerstoff als die freie atmosphärische Luft. A. v. Humboldt und Gay-Lussac fanden in der vom destillirten Wasser absorbirten Luft 32,8 Vol. Sauerstoff; andere Analysen haben dagegen zwischen 31 und 33 Sauerstoff ergeben. Der Kohlensäuregehalt wechselt zwischen 2 bis 4 Procent, das übrige ist Stickgas.

Morren fand im süssen Wasser 32 Vol. Sauerstoff auf 2 bis 4 Vol. Kohlensäure; im Meerwasser 33 Vol. Sauerstoff auf 9 bis 10 Vol. Kohlensäure. Lampadius fand in der Luft des Schneewassers auf 30 Vol. Sauerstoff 1 Vol. Kohlensäure und 69 Vol. Stickstoff. Saussure, Boussingault u. A. beobachteten, dass der Schnee schon beim Schmelzen Luft abgiebt, die aber nur 16 bis 18 Vol. Sauerstoff in 100 enthält; die in dem Schneewasser gelöst gebliebene, erst durch Kochen ausgetriebene Luft enthält aber 32 Volumenprocente Sauerstoff. Bischof hatte gefunden, dass die aus den Eislöchern der Gletscher sich entwickelnde Luft nur 10,2 Vol. Sauerstoff enthält, und ebenso fand H. Schlagintweit in solcher Luft, welche sich beim Abfliessen des Wassers aus den Gletschern sogleich entwickelt, 16,4 Sauerstoff auf

Digitized by Google

83,6 Stickstoff; die durch Kochen aus dem Gletscherwasser ausgetriebene Luft enthielt aber 29 Vol. Sauerstoff auf 71 Stickstoff[1]).

Von dem Erdboden absorbirte Luft. So wie das Wasser absorbirt der Erdboden, wie fast alle starren Körper Luft, um so mehr je poröser sie sind; die Menge der absorbirten Luft muss sich hier ganz nach der Beschaffenheit der Körper ändern, und unter Umständen erleiden die Luftbestandtheile durch Reaction der festen Körper leicht eine chemische Veränderung. Boussingault und Lewy[2]) haben die Luft, welche im Ackerboden enthalten ist, untersucht; sie fanden, dass die Zusammensetzung der Luft sich in solchem Boden, der reich an organischen Bestandtheilen ist, bald verändert, und damit auch die Menge der absorbirten Luft, so dass sich hier die grössten Verschiedenheiten in Bezug auf Quantität der absorbirten Luft und ihre Zusammensetzung zeigen. Sie fanden folgende Resultate:

	Culturart.	1000 Liter Boden enthalten Liter eingeschlossene Luft.	100 Vol. Luft enthalten		
			Kohlensäure.	Sauerstoff.	Stickstoff.
Leichter Sandboden, frisch gedüngt	—	235,3	2,2	—	—
Derselbe, frisch gedüngt, kurz nach Regen	—	—	9,7	10,3	79,9
Derselbe, lange vorher gedüngt	Gelbe Rüben	232,4	0,9	19,5	79,6
Sehr sandig	Weinberg	282,4	1,1	19,7	79,2
Sandig mit viel Steinen . .	Wald	117,6	0,9	19,6	79,5
Lehmiger Untergrund des vorigen	—	70,6	0,5	—	—
Sandiger Untergrund des vorigen	—	88,2	0,2	—	—
Sandboden, lange vorher gedüngt	Spargeln	223,5	0,7	19,0	80,3
Sandboden, frisch gedüngt .	„	—	0,8	19,4	79,8
„ vor acht Tagen gedüngt	„	—	1,5	18,8	79,7
Grube mit Holzerde	—	420,6	3,6	16,4	80,0
Thoniger Muschelkalk, lange vorher gedüngt	Runkelrüben	235,3	0,9	19,7	79,4
Thoniger Muschelkalk, lange vorher gedüngt	Luzerne.	220,6	0,8	20,0	79,2
Schwerer Thonboden . . .	Topinambour	205,9	0,6	20,0	79,4
Fruchtbar, feucht	Wiese	161,8	1,8	19,4	78,8
Palmentreibhauserde . . .	—	361,8	1,0	19,7	79,3
Dieselbe, zwei Tage vorher begossen	—	—	1,1	19,0	79,9

Die Atmosphäre des Bodens ist also besonders reich an Kohlensäure, selbst aus dem lange Zeit nicht gedüngten Boden enthält sie 20mal mehr

[1]) A. v. Humboldt et Gay-Lussac, Journ. de phys. T. LX, p. 129. — Bischof, Schweigg. Journ. Bd. XXXVII, S. 266. — Lampadius, Journ. f. prakt. Chem. Bd. X, S. 78. — Boussingault, Annal. de chim. et phys. [2.] T. LXXVI, p. 354. — H. Schlagintweit, Pogg. Annal. Bd. LXXX, S. 177; Pharm. Centralbl. 1850, S. 757. — [2]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXVII, p. 5; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 341; Pharm. Centralbl. 1853, S. 22.

Digitized by Google

als die Luft; dagegen nimmt der Sauerstoffgehalt ab in dem Maasse als die Kohlensäure zunimmt, denn letztere hat sich hier offenbar durch Verwesung des Kohlenstoffs im Humus gebildet; 1 Vol. Sauerstoff bildet bekanntlich fast genau 1 Vol. Kohlensäure; das Volumen der Kohlensäure und des Sauerstoffs zusammen ist immer um etwas geringer als 20,9; ein kleiner Theil des Sauerstoffs ist also wohl auch zur Verbrennung des Wasserstoffs im Humus verwendet.

Die atmosphärische Luft nimmt nun überhaupt den wesentlichsten Antheil an den meisten chemischen Processen, die auf der Erde vor sich gehen, sowohl an denen der anorganischen wie der organischen Körper, der Thiere wie der Pflanzen, der lebenden Wesen wie der abgestorbenen. Den wichtigsten Antheil an den chemischen Processen von den Elementen der Luft nimmt zunächst der Sauerstoff. Schon Mayow und Willis hatten die Ansicht ausgesprochen, dass Verbrennung und Respiration einander ähnliche Processe seien, und dass hierbei nur ein Bestandtheil der Atmosphäre wirke; Black hatte erkannt, dass beim Athmen sich Kohlensäure bilde, Lavoisier hatte zuerst bestimmt gezeigt, dass der Sauerstoff der Luft beim Athmen fortgenommen werde. Dasselbe findet nun auch statt beim Verwesen wie beim Verbrennen organischer Körper, so wie bei der Oxydation anorganischer Stoffe bei gewöhnlicher wie bei höherer Temperatur. Die Verwesung und die Verbrennung organischer Substanzen, der Athmungsprocess, der Verwitterungsprocess und viele Röstoperationen alles sind Oxydationsprocesse, welche den Sauerstoff der Atmosphäre verzehren.

Die Menge des Sauerstoffs, welche der Mensch consumirt, ist nach Alter und Geschlecht verschieden (s. Athmen); bei Erwachsenen enthält die ausgeathmete Luft in 100 Vol. 3 bis 5,5 Kohlensäure, zwischen 17,5 und 15 Sauerstoff und etwa 79 Stickstoff; nach Lavoisier und Davy braucht ein Erwachsener pr. Stunde etwa 40 Grm., nach Dumas 27 Grm. Sauerstoff, das ist nahe 27, resp. 18 Liter Sauerstoff, oder etwa 130, resp. 90 Liter Luft, vorausgesetzt, dass der Sauerstoff derselben vollständig consumirt wird; nach Scharling beträgt der eingeathmete Sauerstoff 22 Liter oder Luft 105 Liter. Ob ausser Sauerstoff auch Jod aufgenommen wird, wie Chatin angiebt, oder ob das Volumen des Stickstoffs hier eine Veränderung erfährt (Boussingault; Regnault und Reiset s. S. 408), kommt hier nicht wesentlich in Betracht. Durch das Athmen wird der aufgenommene Sauerstoff grösstentheils in Kohlensäure umgewandelt und ausgeathmet, deren Volumen also dem des verschwundenen Sauerstoffs gleich sein muss. Nach Versuchen von Andral und Gavarret[1]) wie nach denen von Brunner und Valentin athmet ein Erwachsener in der Stunde nahe 21 Liter Kohlensäure aus; nach Scharling beträgt die Menge 18,5 Liter.

So wie nun die Respiration der Menschen und Thiere, consumirt auch das Verbrennen unserer Heiz- und Leuchtmaterialien Sauerstoff, und es erzeugt sich dafür hauptsächlich Kohlensäure; 1000 Grm. lufttrockenes Holz verzehren 1000 Grm. Sauerstoff von etwa 3000 Liter Luft, und geben etwa 720 Liter Kohlensäure.

1000 Grm. Fett (Unschlitt, Oel, Wachs u. dergl.) brauchen an 3000 Grm. Sauerstoff entsprechend gegen 10000 Liter Luft, und produciren etwa 2000 Liter Kohlensäure.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VIII, p. 129.

Man sieht, dass der Verbrauch an Sauerstoff bei den gewöhnlichsten Processen nicht gering ist; gehen dieselben in einer beschränkten Atmosphäre vor sich, wie z. B. in einem Zimmer, wo mehrere Menschen sich aufhalten, Kerzen brennen u. s. w., so müssen solche Veränderungen leicht nachweisbar sein durch die Veränderung in der Zusammensetzung der Luft, besonders da ein erwachsener Mensch in der Stunde, nach Seguin, an 40 Grm. Wasserdampf ausscheidet, und ausserdem flüchtige organische Substanzen, die bei Anhäufung in geschlossenen Räumen, Schulzimmern u. dergl. dem Geruch leicht bemerkbar werden. Aeltere Versuche in Hörsälen, in Theatern u. s. w. die Abnahme des Sauerstoffs durch den Versuch nachzuweisen, konnten wegen der mangelhaften Methode nur durchaus ungenügende Resultate geben. Später hat Leblanc[1]) solche Versuche wiederholt, und dabei, indem er den Sauerstoff nach der Methode von Dumas und Boussingault bestimmte, folgende Resultate erhalten:

	In 100 Vol. trockener Luft		
	Sauerstoff.	Stickstoff.	Kohlensäure.
Hörsaal in der Sorbonne (vor der Vorlesung)	20,3	79,3	0,4
" " " " (nach der Vorlesung)	19,9	79,4	0,7
Schlafzimmer mit einem Kamin (Morgens) . .	20,7	79,04	0,26
Frauensaal in Nôtre-Dame du Rosuaire (Morgens 6 Uhr, Winter)	20,6	79,6	0,2
Schlafgemach in der Salpetrière (Section der epileptischen Irren)	20,4	79,2	0,4
Schlafgemach in der Salpetrière (Dachzimmer für unheilbare)	20,4	79,07	0,53
Kinderbewahranstalt	20,6	79,22	0,18
Saal einer Primärschule (mit Ventilation auf 1080 Cubikmeter Luft in der Stunde bei 721 Cubikmeter Rauminhalt des Zimmers) . . .	20,6	—	—
Derselbe Schulsaal (mit etwa 1/3 so starker Ventilation)	—	—	0,3
Derselbe Saal (ohne Ventilation)	—	—	0,57
Die Luft ward immer untersucht, nachdem 180 Knaben und Mädchen vier Stunden dort zugebracht hatten.			
Deputirtenkammer (vollständige Ventilation) . .	—	—	0,16
Komische Oper, Parterre 1 Meter über dem Boden	—	—	0,15
Daselbst, in den höchsten Logen unter der Decke	—	—	0,26
Pferdestall in der école militaire (mit schlecht schliessenden Thüren und Fenstern)	20,1	79,2	0,7
In Schlafzimmern und Casernen	—	—	0,3 bis 0,8
Hörsaal, Luft vom Boden	20,1	79,35	0,55
" " von der Decke	19,8	79,58	0,62
Pferdestall, Luft vom Boden	19,4	80,05	0,55
" " von der Decke	20,0	79,48	0,52

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. V, p. 223, T. XXVII, p. 373; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 218; Pharm. Centralbl. 1850, S. 93.

Digitized by Google

Die letzten beiden Untersuchungen sind von Lassaigne[1]) angestellt; die erstere der beiden mit Luft aus einem kleinen gut geschlossenen Hörsaal, in dem 55 Menschen 1 1/2 Stunden geathmet hatten; die letzte Untersuchung mit Luft aus einem kleinen gut geschlossenen Pferdestall.

Danach ist in Wohnräumen die Abnahme von Sauerstoff allerdings bemerkbar, noch auffälliger ist die Zunahme der Kohlensäure, die hier also von 0,04 Vol. auf 0,70 und 0,80 Vol. steigt. Nach Pettenkofer beträgt der Kohlensäuregehalt in Wohnräumen, wo man noch kein Bedürfniss des Luftwechsels fühlt, zwischen 0,055 und 0,087 Vol., im Mittel 0,07 Vol. in 100. — Sobald der Gehalt an Kohlensäure in einem bewohnten Raum 0,1 Proc. beträgt, wirkt die Luft auch schon auf den Geruch. In überfüllten Räumen, wo längere Zeit viel Menschen dicht zusammengedrängt sind, so in einem überfüllten Hörsaal Liebig's, in dem 300 Menschen mehrere Stunden waren, in überfüllten Wirthschaftslocalen u. dgl., steigt der Gehalt an Kohlensäure selbst auf 0,25 bis gegen 0,4 Vol. Kohlensäure in 100. In überfüllten, dichtgeschlossenen Schlafsälen soll die Kohlensäuremenge selbst noch höher steigen. In Räumen, in welchen die Luft einen solchen Gehalt an Kohlensäure zeigt, fühlen wir das Athmen beschwert, der Aufenthalt dort ist selbst für kurze Zeit lästig, und es ist nicht zu bezweifeln, dass bei längerem Aufenthalt sich hier nachtheilige Folgen für die Gesundheit zeigen. Diese Erscheinungen sind wohl nur zum Theil durch den grösseren Gehalt an Kohlensäure, aber wesentlich auch durch die grössere Masse Feuchtigkeit und die flüchtigen organischen Substanzen in der ausgeathmeten Luft veranlasst, und in so fern als deren Menge annähernd proportional ist der Kohlensäurequantität, giebt die letztere ein Maass ab für die Brauchbarkeit einer eingeschlossenen Atmosphäre für den Aufenthalt von Menschen.

Leblanc fand in den Schlafzimmern der Casernen im Mittel in einem Cubikmeter Luft 8,1 Grm. Wasserdampf; mit Feuchtigkeit gesättigt würde die Luft 10,5 Grm. Wasser enthalten haben, während die äussere Luft nur 3,3 Grm. Wasser enthielt. Das Vorhandensein von organischer Substanz in dieser Luft zeigt sich in ihrem Verhalten gegen Silber- und Goldlösung; wird das in solchen Räumen an den Fenstern oder an kalten Gegenständen condensirte Wasser gesammelt, so geht es in Folge des Gehalts an organischer Substanz bald in Fäulniss über.

Die Abnahme an Sauerstoff und Zunahme an Kohlensäure in der Luft bewohnter Räume ist ungleich geringer, als sie sein würde, wenn unsere Zimmer luftdicht verschlossen wären; aber nicht nur durch die Spalten der Thüren und Fenster, sondern in grösserem Maassstabe noch durch die Wände selbst, welche nach Pettenkofer's Versuche, (mögen sie von Backstein oder von natürlichem Stein sein, mit Mörtel beworfen oder nicht), im trockenen Zustande in hohem Grade porös sind, findet ein fortwährender Austausch zwischen den Bestandtheilen der eingeschlossenen und der äusseren Atmosphäre statt; wir haben durch diese Porosität also eine natürliche Ventilation unserer Wohnräume, die für gewöhnliche Wohnräume ausreicht, aber nicht hinreichend ist für Schulen und überhaupt für solche Räume, wo eine grosse Menge Menschen längere Zeit zusammen sich aufhalten.

---

[1]) Journ. de chim. méd. [3.] T. II, p. 477 et 751; Pharm. Centralbl. 1847. S. 88.

Digitized by Google

Nach Versuchen muss die Menge der durch Ventilation zugeführten Luft in Krankheiten, wo sie gut und geruchlos bleiben soll, 60 Cubikmeter für den Kranken und die Stunde betragen, d. i., da ein Mensch in der Minute im Durchschnitt 5 Liter Luft ausathmet, genau das 200fache der ausgeathmeten Luft (Pettenkofer).

Bei den Verbrennungsprocessen wird nun wie beim Athmen Sauerstoff verwendet, es bildet sich hier Kohlensäure, oft viel Kohlenoxyd, und auch wohl etwas Kohlenwasserstoff. Ebenso wird auch durch die Verwesung der organischen Substanzen, wie sich an der Luft im Erdboden zeigt, Kohlensäure erzeugt, und endlich wird beim Verwittern vieler Mineralsubstanzen, Kiese u. s. w. Sauerstoff absorbirt; in dem Stollen einer Braunkohlengrube zu Zserchen bei Halle enthält die Luft am Eingange 20,9 Vol. Sauerstoff, während seine Menge beim Hineingehen in den Stollen abnahm, und vor Ort, d. i. an den Arbeitsstellen, nur 16,2 Vol. betrug; umgekehrt nahm der Kohlensäuregehalt auf 0,2 Volum zu.

Der Stickstoff der Luft verhält sich viel indifferenter, man hat oft angenommen, dass er kaum eine Veränderung erleiden könne; Regnault und Reiset geben als Resultat von Versuchen an, dass die warmblütigen Thiere zuweilen Stickstoff entwickeln, zuweilen ihn aber auch absorbiren; der entwickelte Stickstoff beträgt meistens weniger als 1 Proc. vom Gewichte des verzehrten Sauerstoffs (s. S. 408).

Schönbein giebt an, dass wenigstens das Ozon der Luft sich unter Einfluss von Basen mit dem Stickstoff zu Salpetersäure vereinige. Auch nimmt man an, dass die Salpetersäure, welche wir im Gewitterregen finden, aus den Elementen der Luft unter Einfluss der Elektricität entstehe. Cloëz[1]) giebt an, dass aus atmosphärischer Luft, die zuerst durch eine Lösung von Kali, dann über Schwefelsäure geleitet war, bei längerer Berührung mit verschiedenen porösen Körpern, wie Bimsstein, Thon und Kreide u. s. w., bei Gegenwart von Alkali sich salpetersaures Salz bildet. Nach Ville's [2]) Untersuchungen stellt er entschieden die Behauptung auf, dass die Pflanzen auch den freien Stickstoff der Atmosphäre aufnehmen und ihn in Salpetersäure verwandeln, welche dann zur Ernährung der Pflanzen verwendet wird. Boussingault [3]) hatte aus seinen Versuchen den Schluss gezogen, dass die von ihm untersuchten Pflanzen keinen freien Stickstoff assimiliren. Chevreul [4]) behauptet in einem Bericht über Ville's Versuche an die Akademie die Richtigkeit der Assimilation des freien Stickstoffs, und Ville[5]) hat durch spätere Versuche seine früheren Angaben bestätigt und vervollständigt.

Endlich erleidet auch noch die Kohlensäure der Atmosphäre eine Veränderung durch Einwirkung der lebenden Pflanzen (s. S. 405), welche sie aufnehmen und unter Einfluss des Sonnenlichtes zerlegen, indem sie sich den Kohlenstoff aneignen, und den freien Sauerstoff ausscheiden. Grüne Blätter, besonders fleischiger Pflanzen (von *Agave americana*, von *Sempervivum*-Arten) in Kohlensäure haltendes Wasser gebracht, entwickeln

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XLI, p. 935; Pharm. Centralbl. 1855, S. 318.

[2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXI, p. 578; T. XXXIV, p. 464 et p. 650; T. XXXVIII, p. 705 et p. 723. — [3]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLI, p. 5; Compt. rend. de l'acad. T. XXXVIII, p. 580 et p. 717. — [4]) Compt. rend. de l'acad. T. XLI, p. 757. — [5]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLIX, p. 168; Chem. Centralbl. 1856, S. 622.

Digitized by Google

im Sonnenlicht kleine Bläschen von reinem Sauerstoff. Ob der Wasserdampf durch die Pflanzen in ähnlicher Weise unter Abscheidung von Sauerstoff zersetzt wird, ist nicht nachgewiesen, aber nicht unwahrscheinlich.

Dieselbe Veränderung wie die freie Atmosphäre erleidet nun diejenige Luft, welche im Wasser gelöst enthalten ist; der Sauerstoff derselben dient den im Wasser lebenden Thieren zum Athmen, im luftfreien Wasser ersticken sie schnell. Der Sauerstoff wird weiter auch von den todten Thier- und Pflanzenkörpern aufgenommen, welche damit Kohlensäure bilden, die ihrerseits wieder von den im Wasser lebenden Pflanzen bei Einfluss von Sonnenlicht zersetzt wird unter Abscheidung von Sauerstoff; bei lebhafter Vegetation im Wasser bemerkt man daher oft starke Entwickelung von Sauerstoff und zwar in süssem Wasser wie im Meerwasser.

Im ruhigen Meerwasser stehende Algen bedeckten sich unter Einfluss von directem Sonnenlicht mit kleinen Luftbläschen, welche 55 Proc. Sauerstoff enthielten; die in den Knoten der Algen selbst enthaltene Luft enthielt Morgens 17 Proc., bei Sonnenlicht 36 Proc. Sauerstoff (Aimé[1]).

Ausgedehnte Untersuchungen über den Einfluss des Lichtes und der organischen Substanzen auf die Zusammensetzung der im Wasser enthaltenen Luft sind von Morren[2]) angestellt. Er fand, dass der Sauerstoffgehalt in süssem Wasser bei Gegenwart einer grünen organischen Materie (nach ihm nicht Conferven, sondern ein Thier, *Enchelis monadina virescens subsphärica*) je nach Einfluss des Lichtes und der Temperatur wechsele, und ebenso in umgekehrtem Verhältniss zum Sauerstoff sich die Menge der Kohlensäure ändere; das Wasser enthielt im normalen Zustande in 100 Luft etwa 4 bis 6 Vol. Kohlensäure und 30 bis 32 Vol. Sauerstoff. Bei hellem Sonnenlichte stieg der Sauerstoff hier über 50 bis 56 Proc., selbst bis zu 61 Proc., während die Kohlensäure 2 bis 3 Vol. betrug; der Sauerstoffgehalt ist des Morgens am geringsten, Nachmittags am grössten, er betrug so z. B. 9. August, 7 Uhr Morgens 24 Proc., Abends 5 Uhr 60 Proc.; Kohlensäure Morgens 6, Abends 1 Proc. Nach kaltem Wetter verschwindet oft schnell die grüne Substanz und dann steigt der Kohlensäuregehalt der Luft im Wasser auf mehr als 20 Proc., während der Sauerstoffgehalt unter 20 Proc. fällt; solche Atmosphäre wirkt dann für das thierische Leben tödtlich. — Die Luft im Meerwasser erleidet ganz analoge Veränderungen, wie die im süssen Wasser, doch sind diese deutlicher bemerkbar bei ruhigem Wetter als bei Wind. Der Sauerstoffgehalt in 100 Vol. Luft im Meerwasser wechselt nach der Stärke des Lichtes zwischen 31 und 39 Proc.; da aber das Meer bei klarem Wetter viel mehr Luft gelöst enthält als bei trübem, so enthält 1 Liter Meerwasser von 5,4 bis 9,7 C.C. Sauerstoff je nach der Stärke des Lichtes; in einem eingeschlossenen mit Seewasser gefüllten Graben enthielt 1 Liter Wasser sogar je nach der Stärke des Sonnenlichtes 4 bis 14 C.C. Sauerstoff. Aus dem sehr sauerstoffreichen Wasser geht ein Theil dieses Gases natürlich durch Diffusion in die Atmosphäre, und bei ruhigem Wetter enthält daher die Luftschicht unmittelbar über dem Wasser 23 bis 24 Vol. Sauerstoff.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. II, p. 55. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 456, T. XII, p. 5; Berzelius' Jahresber. Bd. XXII, S. 225, Bd. XXV, S. 51.

Digitized by Google

Der Sauerstoffgehalt der Luft im Wasser nimmt ab mit den lebenden Pflanzen, und verschwindet endlich, indem er durch die Thiere wie durch die todten Pflanzen zur Kohlensäurebildung verbraucht wird; mit dem Verschwinden der lebenden Pflanzen hört daher auch alsbald das thierische Leben im Wasser auf.

Wir sehen also in der eigentlichen Atmosphäre, wie in der im Wasser gelösten Luft, die gleiche Beziehung zwischen Thier, Pflanze und atmosphärische Bestandtheile. Die Pflanze entzieht der Atmosphäre die Kohlensäure und führt ihr Sauerstoff zu.

Leblanc fand in einem Treibhause:

	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff
Abends	20,80	0,0	79,2
Morgens	20,74	0,06	79,2

Das Thier consumirt die Pflanze, und verwandelt den Kohlenstoff derselben durch atmosphärischen Sauerstoff in Kohlensäure; ohne die Pflanze würde der Sauerstoff der Atmosphäre nach und nach in Kohlensäure verwandelt und dadurch das thierische Leben unmöglich gemacht sein, wie dies schnell in der eingeschlossenen Atmosphäre des Wassers der Fall ist. Das Bestehen der Pflanzenwelt kann daher ohne thierisches Leben gedacht werden, umgekehrt ist aber das thierische Leben an die Pflanze gebunden. Die Cultur macht daher Gegenden bewohnbar, und mit Aufhören der Cultur werden bisher bewohnte Gegenden bis zu einem gewissen Grad unbewohnbar. Der Kohlenstoff macht also einen Kreislauf; aus der Atmosphäre geht er in die Pflanze, von dort in den Thierkörper, und von hier gelangt er in die Atmosphäre zurück. Wir haben nun in der Atmosphäre eine gewisse Menge Kohlenstoff als Vorrath, der die Zunahme der lebenden Wesen, Pflanzen und Thiere, möglich macht, aber nur bis zu einem gewissen Grade. Es treten hier aber noch andere Quellen auf, welche das Quantum an Kohlenstoff auf unserer Erdoberfläche beständig vermehren. Verschiedene Thatsachen lassen uns nicht zweifeln, dass in einer früheren Periode der Erdbildung, zu einer Zeit als noch kein Thier die Erde bewohnte, eine durch eine höhere Temperatur begünstigte üppige Inselvegetation die freie Erdoberfläche bedeckte; Pflanzen von für die Jetztzeit colossalen Dimensionen fanden den ihnen nöthigen Kohlenstoff in der sehr kohlensäurereichen Atmosphäre, nach dem Absterben gelangte nur ein Theil des Kohlenstoffs derselben als Kohlensäure wieder in die Atmosphäre zurück; ein grosser Theil ward im Inneren der Erde in der Form von Anthracit, Steinkohle und Braunkohle aufgespeichert, in ähnlicher Weise wie wir noch heutigen Tages Torf sich bilden sehen; für jeden Cubikfuss Kohle (von der Beschaffenheit der Splintkohle von Newcastle), welche sich ablagerte, wurden der Luft 1800 Cubikfuss Kohlensäure entzogen, und dafür eben so viel Sauerstoffgas zugeführt (Liebig). Dadurch ward die Atmosphäre also nach und nach ärmer an Kohlensäure, aber reicher an Sauerstoff, und so konnte die Erde für Thiere und zuletzt für den Menschen bewohnbar werden. Wenn wir jetzt diese Kohlenlager verbrennen, so stellen wir die Kohlensäure her, die in früheren Zeiten der Erdbildung als solche in unserer Atmosphäre war, und wir machen es dadurch möglich, dass die Pflanzenmasse auf der Oberfläche sich entsprechend vermehrt, wodurch dann auch die Zunahme der Thierwelt ermöglicht wird. Wenn wir endlich noch bedenken, dass auch Kohlensäure in grosser Menge, theils in Folge vulkanischer Thätigkeit, theils aus un-

Digitized by Google

bekannten Quellen aus dem Inneren unserer Erde dringt, so könne wir annehmen, dass die Zahl der Erdbewohner, der Pflanzen un Thiere, noch fortwährend wachsen kann und wird.

Die Frage, ob die Menge des atmosphärischen Sauerstoffs in Folg der bedeutenden Consumtion nach und nach sich verändere, lässt sic für jetzt experimentell nicht entscheiden, was sich aufs überzeugendst aus den Zahlenverhältnissen erkennen lässt, die Poggendorff in fol gender Weise zusammenstellt. Das ganze Volumen der trockenen At mosphäre lässt sich = 9307500 Cubikmeilen annehmen; der Sauer stoff für sich wäre = 1954570 Cubikmeilen, das ist ein Cubus vo etwa 125 Meilen Seite, wonach das Gewicht des letzteren etwa 1 Tril lion Kilogrm. betrüge (nach Marchand berechnet sich sein Gewich höher, nämlich zu 1,2 Trillion Kilogrm. s. S. 423).

Ein erwachsener Mensch verzehrt, nach den Angaben von La voisier und Davy, in 24 Stunden etwa 45000 Pariser Cubikzol = 26,04 Cubikfuss Sauerstoff, im Jahre also 9505,2 Cubikfuss. Di gesammte Menschheit zu 1000 Millionen angeschlagen, verbraucht hier nach in einem Jahr 9,505200,000000 Cubikfuss, oder, da eine Cubik meile 11,919500,000000 Cubikfuss ist, nicht mehr als 0,7975, das is nicht ganz 0,8 Cubikmeile. Lebten immer 1000 Millionen erwachsene Menschen auf der Erde, und könnten sie den jetzt vorhandenen Sauerstof bis auf das letzte Atom verzehren, so würde dieser für 2451000 Jahr ausreichen. Wäre seit Adam's Zeiten immerfort die gleiche Anzah Menschen dagewesen, so würden sie bis jetzt nicht einmal $^1/_{400}$ de Sauerstoffs verbraucht haben, das ist eine Grösse, die sich unseren Analysen entzieht. Ein einziges Zehntelprocent des atmosphärischen Sauerstoffs reicht hin, das gesammte Menschengeschlecht vielleicht auf 10000 Jahre mit Sauerstoff zu versorgen. Wenn nun auch der zum Athmen der Thiere, zu Verbrennungen u. s. w. verwendete Sauerstoff das Neunfache beträgt, so würde die Abnahme in 1000 Jahren erst ein Zehntelprocent, oder in 10000 Jahren ein Procent betragen.

Unsere ältesten brauchbaren Analysen sind kaum 50 Jahre alt; dass sie nicht im Stande wären, eine verhältnissmässige Abnahme des Sauerstoffs in der Atmosphäre nachzuweisen, selbst wenn die Pflanzen nicht zu gleicher Zeit auch wieder Sauerstoff regenerirt hätten, und wenn selbst der Verbrauch an Sauerstoff auf 1 Proc. in 1000 Jahren stiege, ist nach dem Vorigen klar, da man trotz der vervollkommneten Hülfsmittel der neuesten Zeit den Sauerstoff doch nicht auf 0,0001 genau bestimmen kann.

Da der der Atmosphäre entzogene Sauerstoff grösstentheils in Kohlensäure verwandelt wird und 1 Vol. Sauerstoff fast genau in 1 Vol. Kohlensäure übergeht, so fragt sich, ob vielleicht der Kohlensäuregehalt der Luft eine Veränderung erfährt. Die Gesammtmenge der Kohlensäure in der Atmosphäre, nach Saussure dieselbe im Mittel zu 0,0004 Vol. angenommen, berechnet sich zu 3862 Cubikmeilen (Poggendorff); durch das Athmen der Menschen, ihre Anzahl zu 1000 Millionen angeschlagen, würden jährlich nicht ganz 0,8 Cubikmeilen Kohlensäure erzeugt; nimmt man nun die durch Verbrennung und Verwesungsprocesse, durch das Athmen der Thiere erzeugte, und aus anderen Quellen stammende Kohlensäure, freilich ganz willkürlich, nahe 12mal so hoch, so beträgt die jährliche Erzeugung an Kohlensäure in runder Zahl 10 Cubikmeilen, und in 386 Jahren müsste dann der Kohlensäuregehalt der At-

Digitized by Google

mosphäre sich verdoppelt haben. Wir haben nun, wie gesagt, Ursache anzunehmen, dass dies nicht geschieht, dass sogar der Kohlensäuregehalt der Atmosphäre einst ein grösserer war; ob er sich jetzt noch vermindert, wir wissen es nicht; jedenfalls ist aber der Vorrath an Kohlenstoff in der Atmosphäre in der Form von Kohlensäure nicht so gering, wie es erscheint wenn man seine relative Menge mit der des Stickstoffs und Sauerstoffs vergleicht; denn die Atmosphäre enthält mehr als 1400 Billionen Kilogramm Kohlenstoff, das ist mehr als das Gewicht aller Pflanzen, aller bekannten Stein- und Braunkohlenlager zusammengenommen (Liebig). Danach können wir uns bei dem Gedanken beruhigen, dass die verschiedenen Processe in entgegengesetzter Richtung auf die Bestandtheile der Atmosphäre einwirken, und dass die Schwankung nach einer oder der anderen Seite, so bedeutend sie immer an und für sich sein mag, gegenüber dem grossen Quantum der Atmosphäre doch in Jahrtausenden sich kaum bemerklich machen kann.

Fe.

Atome. Ueber die innere Beschaffenheit der Körper haben sich zweierlei Ansichten gebildet. Nach der einen ist die Materie bis ins Unendliche theilbar und erfüllt den Raum mit Stätigkeit; nach der anderen ist die Theilbarkeit begrenzt und die Raumerfüllung eine unterbrochene. Die letzten nicht weiter theilbaren Theilchen, aus welchen, nach der zweiten Ansicht, die Materie zusammengesetzt angenommen wird, nennt man Atome (von ἄτομος, ein Unzerschneidbares) und die Ansicht selbst die Atomistik oder Corpuscularphilosophie (*Atomistica*, *Philosophia corpuscularis*). Die Atomistik ist sehr alt. Schon Moschus aus Sidon, mehr als 1100 Jahre vor unserer Zeitrechnung, soll sie aufgestellt haben; dann findet man sie bei Anaxagoras, Leucipip, Demokrit, Epikur, durch das ganze Mittelalter hin, bis herab zu Descartes, Gassendi, Newton, Le Sage und unseren Zeiten. Noch heut zu Tage ist die Mehrzahl der Naturforscher dieser Vorstellung zugethan, wenn gleich man es längst für eine müssige Beschäftigung erkannt hat, ihr so weit nachzugehen, wie die Alten, welche durch die den Atomen beigelegten Formen alle möglichen Eigenschaften der Körper, selbst die Einwirkung derselben auf unsere Sinne, wie z. B. Geruch und Geschmack, zu erklären suchten.

Im Allgemeinen denkt man sich nach dieser Ansicht, die Körper als bestehend aus starren, schweren, trägen, beweglichen, absolut harten und undurchdringlichen Theilchen von zwar äusserst kleiner, aber verschiedener Grösse, die einander nicht berühren. In älteren Zeiten nahm man die Masse aller Atome als gleich an und erklärte die Verschiedenartigkeit der Materie bloss aus der verschiedenen Zusammenfügung der Atome. Seitdem, durch die Fortschritte der Chemie, die qualitative Verschiedenheit der Körper in ein helleres Licht gestellt worden, hat man diese Verschiedenheit auf die Atome selbst übertragen, und letztere nur zur Erklärung gewisser Eigenschaften angewandt, namentlich der Farbe, Dichtigkeit, Elasticität, Zusammendrückbarkeit, der Aggregatzustände, der Krystallform u. s. w., wobei indess die Vorstellung beibehalten blieb, sie hätten, durch Wirkung von Abstossungskräften, verschiedene, aber in Bezug auf ihre eigene Grösse immer noch bedeutende Abstände von einander, und wären bei starren, namentlich krystallisirten Körpern auf verschiedene Weisen symmetrisch angeordnet. Die grosse Entdeckung, dass sich die Stoffe so-

Digitized by Google

wohl dem Gewicht als dem Raume nach in festen und mehrfache Verhältnissen mit einander verbinden, hat endlich eine wesentlich Umgestaltung der Atomistik herbeigeführt, nämlich auch die An nahme von einfachen und zusammengesetzten, von ganzen und ge theilten Atomen veranlasst, durch welche denn die ursprüngliche Be deutung des Wortes Atom gänzlich aufgehoben ist. Diese neuer Atomistik belegt man, zur Unterscheidung von der älteren, mit den Namen Atomtheorie. (S. d. Art.)

Die beiden entgegengesetzten Ansichten von der inneren Beschaffen heit der Materie haben noch in neueren Zeiten zu lebhaften Streitigkei ten Anlass gegeben, und während die Anhänger der einen mit einer Si cherheit von Atomen reden, wie wenn sie solche gesehen und betastet hätten, glauben die Vertheidiger der anderen schon ihrer Vernunft et was zu vergeben, wenn sie nur das Wort Atom in den Mund nehmen Das Richtige mag auch hier, wie bei vielen anderen Dingen, in der Mitte liegen. Gewiss ist die Annahme einer begrenzten Theilbarkei der Materie, aus welcher die der Atome entsprang, eine rein hypothe tische, die, bis aufs äusserste verfolgt, zu mancherlei Widersprüchen führt und häufig auch nicht mehr erklärt, als was man schon hinein gelegt hat. Aber andererseits ist auch gewiss, dass noch Keiner auf eine bestimmte und einigermaassen genügende Weise von den Eigen schaften und Erscheinungen der Körper im Speciellen Rechenschaf gegeben hat, ohne nicht von Theilchen zu sprechen und diese, so wi deren Beschaffenheit als gegeben vorauszusetzen. Lässt man es dahin gestellt, ob die Theilchen, die man annimmt, die letzten unendlich kleinen untheilbaren Theilchen, die Grund- oder Urtheilchen, kurz die wahren Atome seien, erinnert man sich stets, dass die Annahme solcher Theilchen, wie gefällig sie sich auch manchmal darbieten mag immer nur Hypothese ist, — wie vor der Hand Alles, was die innere Constitution der Körper betrifft, — so kann man auch von Atomen reden, und in der Regel wird man sich bei den damit verknüpften Vorstellungen, wenn sie auch blosse Bilder sind, mehr befriedigt fühlen als bei den sogenannten dynamischen Erklärungen, welche die Schwie rigkeiten nur umgehen, nicht heben, und, da sie gewöhnlich im Un bestimmten schweben bleiben, fast nie einer Anwendung auf specielle Fälle fähig sind. In allen Fällen übrigens, wo die nähere Betrach tung der inneren Constitution der Körper ausser Spiel bleibt, ist es ganz überflüssig, von Atomen zu reden. Das, was z. B. der Chemiker für gewöhnlich ein (chemisches) Atom, ein Atomgewicht nennt, ist nicht ein einzelnes (physikalisches) Atom oder das Gewicht eines sol chen, sondern eine Masse sehr vieler Atome, eine bestimmte Gewichts masse. Wem also das Wort Atom zu anstössig ist, kann dafür in allen diesen Fällen Massentheil oder Mischungsgewicht sagen: so bleibt er rein bei der Erfahrung stehen. Wo es sich aber um den Grund der Erscheinungen handelt, wird man doch nicht umhin können, von Theilchen zu reden, und da ist es ziemlich gleichgültig, wie man dieselben nennt. In neuerer Zeit hat man auch das Wort Molekül, Molecule (von *Moles*, Masse) eingeführt, welches Theilchen (Mas sentheilchen) bedeutet, ohne den Begriff der Untheilbarkeit damit zu verbinden. Einige Physiker und Chemiker gebrauchen dies Wort schlechthin als synonym für Atom, welches letztere, nach Gay-Lussac's Ansicht, für die Physik und Chemie dasselbe, was das Unendlich-Kleine

Digitized by Google

für die Mathematik ist. Andere dagegen nehmen an, das Molekül sei ein Aggregat von mehreren Atomen, und wenn sich viele Moleküle vereinigen, entstehe daraus ein Partikel oder sichtbares Theilchen der Materie. *(P.) A. S.*

Atomgewichte, Mischungsgewichte der einfachen Stoffe nennt man die relativen Gewichte der chemischen Atome der Elemente, wie solche der Atomtheorie entsprechend angenommen werden. Als gleichbedeutend damit betrachtet man häufig die Aequivalentgewichte oder die relativen Gewichtsmengen der Elemente, welche gleichen chemischen Wirkungswerth haben und einander in entsprechenden Verbindungen ersetzen.

Atomgewicht und Aequivalentgewicht eines Körpers sind indessen keineswegs in jeder Beziehung einander gleich, und obgleich die Atomgewichte der Elemente, weil ihre Annahme zum Theil von der Willkür abhängt, den Aequivalentgewichten in der Regel gleichgesetzt werden können, so ist eine solche Gleichstellung beider für die Verbindungen in vielen Fällen nicht möglich.

Wir führen später die Gründe an, weshalb viele Chemiker das Wasser als eine Verbindung von 2 At. Wasserstoff mit 1 At. Sauerstoff, und die Chlorwasserstoffsäure als eine Verbindung gleicher Atome Wassertoff und Chlor betrachten. Da das Wasser auf 8 Gewichtstheile Sauerstoff 1 Gewichtstheil Wasserstoff enthält, so sind die relativen Gewichte der Atome hiernach 16 : 1 oder 8 : 0,5. In der Chlorwasserstoffsäure sind auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 35,5 Gewichtstheile Chlor enthalten; hiernach ist das Atomgewicht des Chlors 35,5 (wenn das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1) oder 17,75 (wenn das Atomgewicht des Wasserstoffs = 0,5 gesetzt wird). Bei der Zersetzung des Wassers durch Chlor in der Glühhitze werden darin 8 Gewichtstheile Sauerstoff durch 35,5 Gewichtstheile Chlor vertreten; diese Mengen beider Stoffe sind daher äquivalent. In den organischen Verbindungen wird häufig 1 Gewichtstheil Wasserstoff durch 35,5 Gewichtstheile Chlor vertreten, und wir müssen daher diese Gewichtsmengen der beiden Stoffe einander äquivalent annehmen. Wir haben daher

die Aequivalenz . . .	8 Sauerstoff,	35,5 Chlor,	1 Wasserstoff,
die relativen Atomgewichte	8 „	17,75 „	0,5 „

Nimmt man dagegen in dem Wasser eine gleiche Anzahl Atome Wasserstoff und Sauerstoff an, gegen welche Annahme freilich verschiedene Gründe angeführt werden können, so wird das Atomgewicht des Wasserstoffs und somit auch das des Chlors den oben abgeleiteten Aequivalenten gleich.

Für viele Verbindungen lässt sich dagegen Atomgewicht und Aequivalent nicht gleich annehmen, wenn nämlich 1 Atom derselben mehreren Aequivalenten entspricht. Wenn wir uns zur Bezeichnung der atomistischen Zusammensetzung der Kürze halber der chemischen Formeln bedienen, so wird das Eisenoxydul durch FeO, das Eisenoxyd durch Fe_2O_3 ausgedrückt. Die durch die Formel Fe_2O_3 dargestellte Menge von Eisenoxyd ist aber nicht mit FeO oder KO äquivalent, sondern mit $3FeO$ oder $3KO$; sie bedarf nämlich dieser Mengen, um aus ihren Salzen (z. B. $Fe_2O_3 . 3SO_3$) verdrängt zu werden. Obgleich also Fe_2O_3 das Atom des Eisenoxyds darstellen kann, so drückt diese Formel 3 Aeq. Eisenoxyd aus, so dass 1 Aeq. durch

Digitized by Google

$Fe^{2}/_{3}O$ bezeichnet werden muss. Letztere Formel hat als atomistische Formel keine Bedeutung, während sie als äquivalente Formel wohl angenommen werden kann. Um diese Formel als atomistische Formel betrachten zu können, muss man annehmen, dass das chemische Atom des Eisens (welches eine Anzahl physikalischer Atome einschliessen kann) verschieden ist, je nachdem das Eisen als Bestandtheil der Eisenoxydulsalze oder der Eisenoxydsalze auftritt. Beiderlei Salze verhalten sich in der That so verschieden von einander, wie die Salze von zweierlei Metallen, und wir würden ohne Zweifel in den Eisenoxydsalzen ein anderes Metall als in den Eisenoxydulsalzen annehmen, wenn es nicht gelänge, beiderlei Salze aus demselben Stoffe darzustellen oder die Verbindungen in einander überzuführen. Laurent und Gerhardt bezeichnen auch in der That das Atom des Eisens durch verschiedene Zeichen und zwar das in den Eisenoxydsalzen enthaltene Atom des Eisens durch $fe = {}^{2}/_{3} . 28 = 18{,}7$ Gewichtstheile, während das Atom Eisen in den Eisenoxydulsalzen wie gewöhnlich $Fe = 28$ Gewichtstheile geschrieben wird.

Ebenso drückt die Formel PO_5 1 At. Phosphorsäure, aber 3 Aeq. Phosphorsäure aus, so dass 1 Aeq. Phosphorsäure $P^{1}/_{3}O^{5}/_{3}$ geschrieben werden müsste; 1 At. Phosphorsäure ist daher 3 Aeq. Phosphorsäure gleich, und 1 Aeq. Phosphorsäure lässt sich nicht durch atomistische Formeln darstellen, weil es wegen der dreibasischen Natur der Phosphorsäure nicht existirt.

Um die atomistischen Formeln in ihrem Ausdrucke so viel als möglich mit den äquivalenten Formeln in Uebereinstimmung zu bringen, wendet man häufig bei denjenigen Elementen, bei welchen in dem Aequivalent 2 Atome angenommen werden, zur Bezeichnung der 2 Atome oder eines sogenannten Doppelatoms durchstrichene Buchstaben an, so dass z. B. 1 Aeq. = 2 At. Wasserstoff durch Ħ, 1 Aeq. = 2 At. Chlor durch Ȼl bezeichnet wird.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes eines einfachen Körpers muss man im Allgemeinen kennen:

1) die Zusammensetzung einer Verbindung desselben mit einem oder mehreren Körpern von bekanntem Atomgewicht;
2) die atomistische Zusammensetzung dieser Verbindung.

Der ersten Bedingung lässt sich durch das Experiment genügen, die zweite ist von der Theorie abhängig und wechselt mit den Grundsätzen der Atomtheorie.

Die Zahlen, durch welche wir die Atomgewichte ausdrücken, sind daher abhängig:

1) von der Annahme der Einheit, welche den Verhältnisszahlen zu Grunde gelegt wird;
2) von der Annahme der atomistischen Zusammensetzung der zur Analyse gewählten Verbindung;
3) von der Genauigkeit in dem Resultate der Analysen, aus welchen die Atomgewichte abgeleitet wurden.

Obgleich man jede Analyse einer Verbindung zur Berechnung des Atomgewichts eines Bestandtheils anwenden kann, so werden doch zur Feststellung der Atomgewichte der Grundstoffe bestimmte Versuche gewählt, die zu diesem Zweck angestellt wurden. Während bei anderen Analysen, z. B. solchen, die zur Ermittelung der chemischen Formel

Digitized by Google

neuer Verbindungen ausgeführt werden, man sich oft mit einer geringeren Genauigkeit und Sorgfalt begnügen kann, wenn die Resultate nur über das Verhältniss der Atomanzahl keinen Zweifel übrig lassen, muss man bei den Atomgewichtsbestimmungen der Grundstoffe die höchste Genauigkeit zu erreichen suchen, und darf keine Vorsichtsmaassregel, wodurch Fehler ausgeschlossen werden, versäumen. Da man hierbei unter allen beliebigen Verbindungen eines Elementes wählen kann, so hat man bei der Entscheidung auf mehrere Punkte Rücksicht zu nehmen. Vor Allem muss die Verbindung, aus deren Analyse das Atomgewicht abgeleitet werden soll, sich im Zustande absoluter oder höchster Reinheit darstellen lassen. Hygroskopische, flüchtige, an der Luft veränderliche und unkrystallisirbare Stoffe wird man also so viel wie möglich vermeiden. Die Analyse soll einfach, ohne vielfache Operationen, auszuführen sein, und es muss hierzu eine grössere Quantität angewendet werden, damit die unvermeidlichen Wägungsfehler und die Differenzen in dem Gewicht der Apparate möglichst wenig Einfluss erhalten. Man sollte endlich solche Verbindungen des zu untersuchenden Grundstoffes wählen, in welchen sich ausserdem nur Grundstoffe von genau bekanntem Atomgewicht befinden. In dieser Beziehung verdienen die Sauerstoffverbindungen vor Allen den Vorzug, insofern das Atomgewicht des Sauerstoffs entweder als Einheit gewählt wird, oder wenigstens, wenn man das Atomgewicht des Wasserstoffs zur Einheit wählt, mit grosser Genauigkeit bekannt ist. Die Mehrzahl der Atomgewichte wurde daher auch aus der Analyse von Oxyden oder aus der Gewichtsveränderung, welche bei der Verwandlung eines Oxyds in ein anderes stattfindet, abgeleitet.

Eine eigenthümliche Methode zur Berechnung des Atomgewichts der Grundstoffe wurde von Strecker[1]) in Vorschlag gebracht, und in einem Beispiel angewendet; er zeigte nämlich, wie man durch Bestimmung eines einzelnen Elementes, welches in verschieden zusammengesetzten Verbindungen enthalten ist, die Atomgewichte einer Anzahl verschiedener Elemente ableiten kann. Aus der von einer Reihe organischer Silbersalze durch Verbrennen erhaltenen Silbermenge bestimmte er die Atomgewichte des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Silbers, ohne für ein einziges Element aus anderen Versuchen abgeleitete Atomgewichte zu Grunde zu legen.

Aus den von Liebig und Redtenbacher ausgeführten Silberbestimmungen des essigsauren, weinsauren (traubensauren) und äpfelsauren Silberoxyds lassen sich diese drei Atomgewichte in folgender Weise berechnen. Bezeichnet man durch m, m', m'' die Gewichte der angewendeten Silbersalze, durch s, s', s'' das Gewicht des daraus durch Verbrennen erhaltenen Silbers, so kann man folgende drei Gleichungen ansetzen:

(für essigsaures Silberoxyd) $$4\,C + 3\,H + 400 = \frac{m - s}{s}\,Ag,$$

(für weinsaures Silberoxyd) $$4\,C + 2\,H + 600 = \frac{m' - s'}{s'}\,Ag,$$

(für äpfelsaures Silberoxyd) $$4\,C + 2\,H + 500 = \frac{m'' - s''}{s''}\,Ag.$$

Aus diesen drei Gleichungen lassen sich die drei Grössen C, H, Ag

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 265.

berechnen. Die nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeführte Berechnung ergab:

$$C = 75,415 \pm 0,061$$
$$Ag = 1348,70 \pm 0,37.$$

Obgleich die Methode der Analyse von allen die einfachste ist, so darf man doch in dem gegebenen Beispiel keine sehr grosse Genauigkeit erwarten, weil die Anzahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in den drei analysirten Salzen zu nahe übereinstimmt. Für eine genauere Bestimmung der Zahlenwerthe müsste man eine grössere Anzahl von Salzen, deren Säuren sehr verschieden im Kohlenstoffgehalt sind, wählen, und man könnte zugleich andere Salze, wie Kalk- und Barytsalze, deren Gehalt an Basis sich durch Verbrennung genau ermitteln lässt, mit in die Rechnung ziehen, wodurch man constante, der Methode angehörige Fehler ermitteln könnte. Durch die Verbrennung stickstoffhaltiger Silbersalze könnte man zugleich das Atomgewicht des Stickstoffs mit in Rechnung ziehen. Ein Hauptvortheil, welchen man durch diese Methode erreicht, ist ferner, dass die Genauigkeit der Atomgewichte sich gegenseitig controlirt. Bei der Berechnung wird man am besten, wie es auch Strecker gethan, die Methode der kleinsten Quadrate anwenden.

Da die Atomgewichte (oder Mischungsgewichte) wie angeführt, von der Annahme der atomistischen Zusammensetzung (oder Formel) der zur Analyse gewählten Verbindung abhängig sind, und in dieser Beziehung oft keine Uebereinstimmung zwischen verschiedenen Chemikern stattfindet, so findet man schon aus diesem Grunde die Atomzahlen in den Lehrbüchern häufig sehr verschieden angegeben. Gewöhnlich differiren solche Atomgewichte in dem Verhältniss von 1 : 2 (z. B. Chlor, Brom, Jod, Fluor, Wasserstoff, Antimon, Wismuth, Arsen, Gold u. a.), öfters in dem von 2 : 3 (z. B. Kiesel, Beryllium, Yttrium, Thorium, Tantal u. a.), sehr selten in anderen Verhältnissen. Die ersten lassen sich leicht durch Multiplication oder Division mit 2, die anderen mit 1,5 in einander verwandeln.

Andere, stets weit geringere Unterschiede werden durch die Versuchsfehler in den zur Berechnung benutzten Analysen hervorgebracht. Es ist bekannt, dass wir Nichts mit absoluter Genauigkeit wägen oder messen können, und es ist somit unmöglich, die Atomgewichte mit absoluter Genauigkeit aus den Resultaten der Analysen abzuleiten. Die von der Wage und den Gewichten herrührenden Fehler sind übrigens bei den chemischen Analysen bei der jetzigen Vollkommenheit der Instrumente sehr gering im Vergleich mit anderen Fehlern, z. B. denjenigen, welche von wechselnder Condensation von Wasser auf der Oberfläche der zu wägenden Körper, Verlust oder Ueberschuss bei der Ausführung der Analyse herrühren. Diese zufälligen und wechselnden Fehler, welche bei der einen Ausführung einen Ueberschuss, bei einer anderen einen Verlust bewirken, lassen sich durch Rechnung grösstentheils eliminiren, indem das arithmetische Mittel der Messungen mit um so grösserer Wahrscheinlichkeit der Wahrheit sich nähert, je grösser die Anzahl der (gleich guten) Versuche ist. Es ist daher von Wichtigkeit, zur Bestimmung des Atomgewichtes eines Grundstoffes, stets eine grosse Anzahl von Versuchen anzustellen, wodurch man zugleich an der Abweichung der einzelnen Versuche unter einander einen Maassstab für die Beurtheilung des Fehlers hat. Man kann z. B. den wahr-

Digitized by Google

scheinlichen Fehler des Resultats nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnen.

Häufig macht sich aber in den chemischen Analysen ein anderer Fehler bemerklich, welcher nicht bald positiv bald negativ ist, sondern stets in derselben Richtung seinen Einfluss ausübt, und in dieser Beziehung constant genannt werden kann. Es ist klar, dass dieser Fehler durch Vermehrung der Anzahl der Versuche und durch Berechnung des Mittels nicht eliminirt oder vermindert werden kann. Solche constante Fehler scheinen bei den chemischen Analysen häufig vorzukommen und viel mehr zu betragen als die eliminirbaren Fehler. Das Stattfinden solcher Fehler ist nicht immer leicht zu bemerken, am besten noch durch Veränderungen in der Methode der Bestimmung.

Als Beispiel solchen constanten Fehlers führen wir die Bestimmung der Zusammensetzung des Eisenoxyds an, welche Svanberg und Norlin zur Feststellung des Atomgewichtes des Eisens auf zwei Wegen versuchten, nämlich 1) durch Wägung des aus einer gegebenen Menge von Eisen durch Oxydation mit Salpetersäure darzustellenden Eisenoxyds und 2) durch Wägung des aus einer gegebenen Quantität Eisenoxyd durch Reduction mit Wasserstoffgas erhaltenen Eisens. Auf 150 Thle. Sauerstoff berechnet betrug die Menge des Eisens im Eisenoxyd:

Nach der ersten Methode	Nach der zweiten Methode
349,6	350,4
348,9	350,3
348,8	350,2
349,5	350,5
349,3	351,2
349,5	350,9
348,9	350,6
Mittel 349,2	Mittel 350,6

Svanberg und Norlin nahmen für das Atomgewicht des Eisens das Mittel aus 349,2 und 350,6, nämlich 349,9 (oder 27,99).

Es ist aber klar, dass in einer der zwei Methoden, wenn nicht in beiden, ein constanter Fehler liegt; die Differenzen in den Resultaten der einzelnen Reihen sind von zufälligen Fehlern bewirkt und weit geringer als die in den Mittelzahlen aus jeder Reihe, welche von der Methode abhängen. Nur in dem Falle, dass zwei constante Fehler von entgegengesetzter Richtung vorhanden wären, könnte man durch Annahme der Mittelzahl aus beiden Versuchen der Wahrheit näher kommen. Dies müsste aber erst durch Auffindung der Ursache des constanten Fehlers bewiesen werden.

Berzelius glaubt in der ersten Methode einen constanten Fehler entdeckt zu haben, wodurch die Menge des Eisenoxyds zu gross gefunden wurde. Er bemerkt nämlich: da die Auflösung des Eisens in Salpetersäure in einem Glasgefäss geschah, worin auch das Eindampfen und Ausglühen stattfand, so sei anzunehmen, dass das Glas angegriffen worden und bei dem Glühen ein Theil der Säure in Verbindung mit dem Alkali geblieben sei. Indem Berzelius dieselbe Operation mit Eisen in einem Platintiegel vornahm, fand er in dem Eisenoxyd auf 150 Thle. Sauerstoff 350,37 und 350,27 Thle. Eisen.

Hiernach ist die erste Reihe der Versuche von Svanberg und Norlin mit einem constanten Fehler behaftet, und Berzelius nimmt

Digitized by Google

nur die zweite Reihe und seine oben angeführten Versuche in Rechnung und findet somit das Atomgewicht des Eisens als Mittel der neun Versuche zu 350,5 (oder 28,04).

Im Allgemeinen zeigt sich ein ähnliches Verhalten bei der Mehrzahl der Analysen, welche zur Bestimmung des Atomgewichts der Elemente ausgeführt wurden. Die nach verschiedenen Methoden bestimmten Atomgewichte zeigen grössere Unterschiede von einander, als die in verschiedenen Versuchen nach derselben Methode ermittelten Atomgewichte.

Als ein weiterer Grund, weshalb die von verschiedenen Chemikern angenommenen Atomgewichte von einander abweichen, muss noch angeführt werden, dass einige Chemiker die Gewichte der Substanzen bei der Bestimmung des Atomgewichtes auf den leeren Raum reduciren, andere dagegen die unmittelbar gefundenen Gewichte (in der Luft) in Rechnung ziehen. Berücksichtigt man endlich noch, dass aus einer Reihe von Versuchen öfters ein von dem Mittel ungewöhnlich abweichendes Resultat von der Berechnung des Endresultates (besonders häufig von Berzelius) ausgeschlossen worden ist, so erklärt sich die Mannigfaltigkeit in den Angaben über die Atomgewichte der Elemente, welche demselben Autor zugeschrieben werden. Eine solche Ausschliessung gewisser ihres Resultates wegen für verdächtig gehaltener Versuche möchte im Allgemeinen als unzulässig angesehen werden müssen, wenn sie nicht von dem Autor geschieht, welcher allein beurtheilen kann, ob ein solcher Versuch mit gleicher Sorgfalt wie die übrigen ausgeführt wurde, und ob kein beobachteter Fehler stattfand.

Da die Atomgewichte nur Verhältnisszahlen sind, welche die relativen Gewichte der Atome oder der in den chemischen Verbindungen enthaltenen elementaren Bestandtheile ausdrücken, so könnte man bei der Berechnung von irgend einem Atomgewicht und einer beliebigen Zahl ausgehen; am besten wird man das Atomgewicht eines Elementes zur Einheit wählen. Dalton[1]), welcher zuerst den Begriff des Atomgewichtes einführte, setzte bei der Berechnung das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1, worin ihm Prout und Andere folgten. Berzelius fand es dagegen besser, bei der Berechnung der Atomgewichte von dem des Sauerstoffs auszugehen und dasselbe zur Einheit zu wählen. Er setzte dasselbe gleich 100, aus denselben Gründen, weshalb man die Zusammensetzung gewöhnlich auf 100 Thle., statt auf 1 Thl. berechnet. Diese Wahl des Sauerstoffs wurde dadurch gerechtfertigt, dass damals hauptsächlich nur die Sauerstoffverbindungen genauer bekannt waren, wie denn in der Mineralchemie dieselben noch immer als die wichtigsten angesehen werden. Auch wurden die meisten Atomgewichte aus der Zusammensetzung von Sauerstoffverbindungen abgeleitet.

Prout[2]) hat dagegen für Beibehaltung des Atomgewichtes des Wasserstoffs zur Einheit als entscheidenden Grund angeführt, dass die Atomgewichte aller Elemente Vielfache von dem Atomgewicht des Wasserstoffs seien, wonach also sämmtliche Atomgewichte, wenn H = 1, gesetzt wird, sich durch ganze Zahlen genau ausdrücken liessen.

Dieser Hypothese fehlte jedoch eine jede theoretische Begründung und experimentell konnte schon aus dem Grunde ihre Richtigkeit nicht

---

[1]) In der Schrift: A new System of chemical philosophy. — [2]) Annals to Philos. 1815, T. VI, p. 321.

Digitized by Google

bewiesen werden, weil die Versuche, aus welchen man damals die Atomgewichte berechnete, meistens zu wenig genau waren. Th. Thomson[1]) versuchte die Richtigkeit der von Prout dieser Hypothese zu Folge angenommenen Atomgewichte durch Versuche darzulegen, indem er gleiche Atomgewichte solcher Verbindungen, welche durch doppelte Zersetzung unlösliche oder leicht sublimirbare Producte erzeugen, abwog, und nachwies, dass nach stattgefundener Zersetzung weder von dem einen noch von dem anderen Körper ein Ueberschuss vorhanden war. Diese Methode der Controle ist gewiss in vielen Fällen mit Nutzen anwendbar, doch scheinen Thomson's Versuche nicht hinlänglich sorgfältig angestellt worden zu sein, da er auch für unrichtige Atomgewichte Bestätigung in seinen Versuchen fand. Turner hat später gleichfalls die Atomgewichte von Prout zu controliren versucht und ist dabei zu dem Resultat gelangt, dass dieselben ungenau seien, und zwar auch für solche Atomgewichte, welche jetzt als die genauesten angesehen werden (z. B. N = 175 oder 14,0; nach Turner 177 oder 14,16).

In der Geschichte der Atomgewichte ist Berzelius' Namen mit glänzender, unauslöschlicher Schrift eingeschrieben. Sein ganzes Leben hindurch hat er diesem Gegenstande mit Vorliebe seine Thätigkeit gewidmet, und seine sinnreichen Methoden zur Ermittelung der Atomgewichte sind noch jetzt Vorbilder oder selbst unveränderte Vorschriften. Indessen waren die Zahlen, die wir niemals mit absoluter Genauigkeit aus den Versuchen ableiten können, zum Theil zwar sehr genau, zum Theil aber auch mit grösseren Fehlern behaftet, die durch fortgesetzte Versuche berichtigt werden konnten.

Als Dumas und Stas im Jahr 1840 nachwiesen, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs so nahe mit 75 (also dem sechsfachen Gewicht des Doppelatoms Wasserstoff) übereinkomme, dass diese Zahl unbedenklich statt der direct gefundenen Zahl 75,005 angenommen werden könnte, und dass die von Berzelius für das Atomgewicht des Kohlenstoffs gegebene Zahl 76,4 um etwa 2 Proc. ungenau ist, erschien es nöthig, alle anderen Atomgewichte genau zu controliren, und Dumas und Stas, sowie Erdmann und Marchand, Marignac, Pelouze, Schneider und andere Chemiker haben sich der Aufgabe mit Eifer angenommen. Für viele Elemente ergab sich das Atomgewicht als ein Multiplum des Atomgewichts des Wasserstoffs, oder wenigstens, dass die in verschiedenen Versuchen erhaltenen Resultate in engen Grenzen um ein solches Multiplum schwankten.

Dies war der Fall mit den Atomgewichten folgender Elemente:

Arsen	Kobalt	Quecksilber
Bor	Kohlenstoff	Rhodium
Brom	Lanthan	Sauerstoff
Calcium	Magnesium	Schwefel
Cer	Molybdän	Silber
Didym	Natrium	Stickstoff
Eisen	Nickel	Titan
Fluor	Osmium	Uran
Gold	Palladium	Wismuth
Jod	Phosphor	Wolfram
Kalium	Platin	Zinn

[1]) An attempt of establish the first principles of chemistry by Experiment. London, 1825.

Digitized by Google

Nicht alle Atomgewichte der obigen 33 Grundstoffe sind übrigens mit gleicher Genauigkeit bekannt; für einige, wie Arsen, Brom, Calcium, Eisen, Kobalt, Kohlenstoff, Magnesium, Natrium, Nickel, Phosphor, Quecksilber, Sauerstoff, Silber, Stickstoff, Schwefel und Wismuth sind die Atomgewichte durch die genauesten Versuche sehr annähernd bekannt und die aus dem Mittel der Versuche abgeleiteten Werthe kommen einem Multiplum von dem Atomgewicht des Wasserstoffs so nahe, dass man nicht nur letzteres statt des ersteren ohne merklichen Einfluss in allen Fällen bei den Berechnungen anwenden kann, sondern dass es selbst sehr wahrscheinlich ist, dass diese Multipla die wahren Atomgewichte sind. Bei anderen sind die Atomgewichte noch nicht mit gleicher Schärfe bestimmt worden, und die aus den verschiedenen einzelnen Versuchen abgeleiteten Atomgewichte schwanken in weiteren Grenzen um solche Multipla, so dass man diese wohl als Annäherungen statt der direct aus dem Mittel der Versuche abgeleiteten Zahlen wählen kann, ohne dass es jedoch ebenso wahrscheinlich wie bei den ersten ist, dass dieselben wirklich die wahren Atomgewichte sind. Es bleiben hiernach noch viele Grundstoffe übrig, deren durch Versuche gefundenen Atomgewichte Multiplen des Wasserstoffatoms nicht so nahe liegen, als dass man letztere statt der ersteren ohne bedeutende Veränderung wählen konnte, doch ist es möglich, dass eine sorgfältigere Bestimmung des Atomgewichts für einige derselben solchen Multiplen von dem Atomgewicht des Wasserstoffs sehr nahe liegende Zahlen ergeben wird.

Nur für wenige Grundstoffe kann man es dagegen für erwiesen ansehen, dass ihr Atomgewicht kein Vielfaches von dem des Wasserstoffs ist, nämlich für Barium, Blei, Chlor und Kupfer.

Es möchte dies wohl genügend erweisen, dass die Prout'sche Hypothese in ihrer Allgemeinheit unrichtig ist, während sie mit grosser Wahrscheinlichkeit für eine gewisse Anzahl von Grundstoffen für wahr gehalten werden kann.

Betrachtet man die Stoffe, deren Atomgewichte entweder absolut genau oder sehr annähernd Vielfache von dem des Wasserstoffs sind, so findet man darunter diejenigen, welche die zahlreichsten Verbindungen eingehen, namentlich die sogenannten organischen Elemente, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Da nun alle Berechnungen weit einfacher sind, wenn man für das Atomgewicht dieser Elemente das Gewicht eines Doppelatoms Wasserstoff zur Einheit wählt, so haben viele Chemiker, besonders die sich specieller mit den organischen Verbindungen beschäftigen, es vorgezogen, wieder zur ursprünglich von Dalton eingeführten Einheit zurückzukehren.

Die Atomgewichte werden gewöhnlich (besonders wenn O = 100 gesetzt wird) auf eine unnöthig grosse Anzahl von Decimalstellen berechnet. In Berzelius' Tabelle findet man dieselben gewöhnlich auf drei Decimalstellen angeführt, also nicht selten auf Milliontel des ganzen Werthes. Es ist aber klar, dass es nichts nützen, und weniger genau mit den Grundversuchen Bekannte nur irreleiten kann, die Zahlen der Versuche selbst nur auf Tausendtel zu berechnen, wenn die Versuche noch nicht auf Hunderttel genau sind. Das Atomgewicht des Silbers ist von Berzelius selbst auf Hundertmilliontel berechnet worden (1349,66258), während es als wahrscheinlich angesehen werden kann, dass dasselbe vielmehr 1350 ist, und Marignac aus denselben Versuchen wie Berzelius 1349,01 berechnete. Das Atomgewicht des Au-

Digitized by Google

timons führt Berzelius an Sb = 1612,903, während neuere Versuche zeigten, dass es nahezu 1504 ist, wonach das ältere Atomgewicht einen Fehler von über 7 Proc. einschloss. Wir wollen hier nicht darauf eingehen, dass andere Atomgewichte von Berzelius (z. B. Beryllium, Tantal) noch viel grössere Fehler enthalten.

Zur Beurtheilung der Frage, bis auf welchen Theil des ganzen Werthes die Atomgewichtszahlen berechnet werden sollten, müssen wir zuerst untersuchen, in wie weit die Versuche zur Ermittelung der Atomgewichte genau sind. Berechnet man daher den wahrscheinlichen Fehler der Analysen, so findet man ihn selbst in den besten und zahlreichsten Versuchen über $^1/_{10000}$, aber bei der grossen Mehrzahl der Atomgewichte beträgt er mehr als $^1/_{1000}$ oder noch weit mehr. Dabei ist aber auf die constanten Fehler der Methoden keine Rücksicht genommen, und wir können daher annehmen, dass das Atomgewicht keines einzigen Körpers auf $^1/_{10000}$ genau aus den Versuchen bis jetzt abzuleiten ist, während die jetzt berechneten Atomgewichte vieler Körper Fehler von Tausendstel oder selbst Procenten einschliessen.

Berechnet man daher die Atomgewichte der Grundstoffe auf Zehntausendtel ihres Werthes, so ist wenigstens die letzte Stelle schon rein zufällig und dürfte als die äusserste Grenze angesehen werden, bis zu welcher man vernünftiger Weise jetzt gehen kann.

Wir geben in dem Folgenden eine Uebersicht der Versuche, auf welchen unsere Kenntniss der Atomgewichte der Grundstoffe jetzt beruht. Dieselben sind trotz ihrer Wichtigkeit im Ganzen wenig bekannt, und man begnügt sich leider zu oft, diese Zahlen, ohne ihre Glaubhaftigkeit zu prüfen und die Genauigkeit derselben zu beachten, bei den Berechnungen anzuwenden [1]).

Atomgewichtsbestimmungen der Grundstoffe [2]).

Aluminium. Das Atomgewicht desselben wurde von Berzelius [3]) (1812) durch die Analyse der schwefelsauren Alaunerde bestimmt. 100 Thle. schwefelsaurer Alaunerde hinterliessen beim Glühen 29,934 Thle. Alaunerde, verloren daher 70,066. Nach der atomistischen Formel des Salzes $Al_2O_3 . 3SO_3$ und bei Zugrundlegung des Atomgewichts des Schwefels gleich 200,0 berechnet sich das Atomgewicht der Alaunerde zu $\frac{29,934}{70,066} \times 1500 = 640,84$. Zieht man hiervon 300 (O_3) ab und dividirt den Rest durch 2, so erhält man $\frac{340,84}{2} = 170,42$ (oder 13,63) als Atomgewicht des Aluminiums. Auf diesem einzigen Versuch beruht unsere Kenntniss von dem Atomgewicht des Aluminiums.

Antimon. Berzelius [4]) suchte das Atomgewicht dieses Metalls durch Bestimmung der aus einer gewogenen Menge von Antimon dar-

[1]) Eine fleissige Zusammenstellung der verschiedenen in den Journalen zerstreuten Abhandlungen über die Atomgewichte wurde von einem Verein holländischer Chemiker, E. Mulder, L. Mulder, Oudemans und Wvan Geuns, in 4 Bänden (Overzight van de Bepaling der Aequivalent-Gewigten, Utrecht, 1853) herausgegeben. — [2]) Es erschien zweckmässig in diesem Artikel bei den Berechnungen die in den betreffenden Abhandlungen gebrauchten grossen Atomzahlen O = 100 stehen zu lassen; bei dem Resultat ist aber die kleinere Atomzahl H = 1 in Klammern beigefügt. — [3]) Pogg. Annal. Bd. VIII, S. 187. — [4]) Schweigger's Journ. Bd. XXII, S. 69.

Digitized by Google

zustellenden antimonigen Säure (SbO_4) festzustellen. 100 Thle. Antimon gaben hierbei nach der Oxydation mit Salpetersäure und Glühen der Masse 124,8 Thle. SbO_4. Hieraus berechnet sich das Gewicht des Doppelatoms Antimon $Sb = \frac{100}{24,8} \cdot 400 = 1612,9$ oder 129,03.

Neuere Versuche (1856) von Schneider[1]) (sowie schon ältere von H. Rose[2]), welche erst kürzlich veröffentlicht wurden) zeigen jedoch, dass das Atomgewicht des Antimons beinahe um $7^1/_4$ Proc. zu hoch angenommen wurde, was wohl seinen Grund darin hat, dass der geglühte Rückstand der Auflösung des Antimons in Salpetersäure nicht genau der Formel SbO_4 entsprechend zusammengesetzt ist, sondern weniger Sauerstoff enthält.

Schneider bestimmte das Atomgewicht des Antimons durch die Analyse von natürlichem Antimonglanz (von Arnsberg), welcher ausser Dreifach-Schwefelantimon nur beigemengten Quarz ($^1/_3$ Proc.) enthielt. Durch Reduction im Wasserstoffstrom verwandelte er eine gewogene Menge desselben in Antimon, dessen Gewicht bestimmt wurde. Es mussten hierbei mehrere Correctionen angebracht werden; eine kleine Menge Schwefelantimon verflüchtigte sich bei der Reduction; das entweichende Gas wurde daher durch verdünntes Ammoniak geleitet, worin das Schwefelantimon condensirt wurde; nach Beendigung der Reduction wurde durch Ansäuern mit Salzsäure das gelöste Schwefelantimon ausgefällt, abfiltrirt und durch gelindes Rösten in antimonige Säure, SbO_4, verwandelt, welche gewogen wurde. Ihre Menge betrug höchstens 2 Milligramme. Eine weitere Correction musste wegen des beigemengten Quarzes und der nicht ganz vollständigen Reduction des Schwefelantimons angebracht werden. Der gewogene Rückstand der Reductionsröhre wurde in Königswasser gelöst (wobei der Quarz hinterblieb und quantitativ bestimmt werden konnte), der Schwefelgehalt der Lösung durch Barytlösung, und durch diese die Menge des unzersetzten Schwefelantimons ermittelt (sie betrug höchstens 0,4 Proc.). Nach diesen verschiedenen Correctionen ergab sich die Zusammensetzung des Schwefelantimons SbS_3:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Sb	71,441;	71,443;	71,499;	71,446;	71,468;	71,515;	71,508;	71,519,
S_3	28,559;	28,557;	28,501;	28,554;	28,532;	28,485;	28,492;	28,481.

oder im Mittel Sb 71,480
S_3 28,520.

Hieraus berechnet sich das Gewicht des Doppelatoms Antimon (wenn S = 200) zu 1500,9 bis 1506,7 oder im Mittel:

$$Sb = \frac{71,480}{28,520} . 600 = 1503,8 \ (= 120,30).$$

Durch die Analyse des Dreifach-Chlorantimons fand Rose die Zahl 1508,7, welche er doch keineswegs für richtiger als die Zahlen von Schneider hält.

Neuerdings hat Dexter[3]) das Atomgewicht des Antimons, auf dem früher von Berzelius eingeschlagenen Wege, bestimmt. In zehn

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCVIII, S. 293; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 120. — [2]) Pharm. Centralbl. 1856, S. 511. — [3]) Pogg. Annal. Bd. C, S. 570.

Digitized by Google

Versuchen, in welchen zwischen 1,5 und 3,3 Grm. Antimon angewendet wurde, ergab sich die procentische Zusammensetzung des antimonsauren Antimonoxyds (zwischen 79,286 und 79,253 Antimon) im Mittel zu 79,266 Antimon auf 20,734 Sauerstoff. Hiernach berechnet sich $Sb = \frac{79,266}{20,734} \cdot 400 = 1529,2$ (oder 122,33).

Die Einfachheit der Ausführung dieser Versuche kann zwar als eine gute Empfehlung der daraus abgeleiteten Zahl betrachtet werden, doch scheint ein Ueberschuss von Antimonoxyd bei dem antimonsauren Antimonoxyd kaum zu vermeiden, wodurch das Atomgewicht des Antimons sich zu hoch berechnen würde. Die von Schneider gefundene Zahl 1503,8 (120,3) möchte daher der Wahrheit näher kommen.

Arsen. Berzelius [1]) bestimmte das Atomgewicht des Arsens durch die Analyse der arsenigen Säure. Er erhitzte eine abgewogene Menge derselben mit Schwefel und bestimmte das Gewicht der hierbei entweichenden schwefligen Säure. In einem Versuch erhielt er von 2,203 Gramm arseniger Säure 1,069 Gramm schweflige Säure, woraus sich das Atomgewicht der arsenigen Säure, AsO_3 (welche mit Schwefel $1\frac{1}{2}$ Atom SO_2 giebt) in folgender Weise berechnet (unter der Voraussetzung, dass $S = 200,0$):

$$AsO_3 = \frac{2,203}{1,069} \cdot 600 = 1236,5.$$

Zieht man hiervon das Gewicht von 3 Atomen Sauerstoff (300) ab, so bleibt für As . . . 936,5 (oder 74,92).

Pelouze [2]) versuchte (1845) das Atomgewicht des Arsens durch die Analyse des Dreifach-Chlorarsens festzustellen. Nachdem dasselbe zur Entfernung freien Chlors über Quecksilber rectificirt war, wurde es durch Wasser zersetzt und die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure durch Ausfällung mit einer titrirten Silberlösung ermittelt.

Bei der Berechnung legte Pelouze die Atomgewichte $Ag = 1349,01$ und $Cl = 443,2$ zu Grunde und fand hiernach das Gewicht des Doppelatoms Arsen in drei Versuchen:

				Mittel
As . .	937,9	937,1	937,4	937,5.

Setzt man dagegen das Atomgewicht des Silbers gleich 1350,0 und $Cl = 443,75$, so erhält man für

As ... 938,5.

Das Mittel zwischen dieser Zahl und der von Berzelius erhaltenen ist 937,5 (oder 75,0).

Barium. Berzelius [3]) versuchte (1818) das Atomgewicht des Bariums auf zwei Wegen zu bestimmen, indem er die Menge des aus einer gewogenen Quantität von Chlorbarium dargestellten Chlorsilbers ermittelte, sowie aus der Menge des schwefelsauren Baryts, welche ein gewisses Gewicht Chlorbarium lieferte. 100 Thle. wasserfreies Chlorbarium gaben 138,06 Thle., und in einem zweiten Versuch 138,08 Thle.

---

[1]) Schweigger's Journ. Bd. XXIII, S. 172. — [2]) Compt. rend. T. XX. p. 1014; Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 205. — [3]) Schweigger's Journ. Bd. XXIII, S. 117.

Digitized by Google

Chlorsilber, im Mittel 138,07. Indem Berzelius die Atomgewicht Ag = 1349,66 und Cl = 443,28 zu Grunde legte, berechnete er fü das Atomgewicht des Chlorbariums $\text{Ba Cl} = \frac{100}{138,07} \cdot 1792,94 =$ 1298,57 oder für Ba = 855,29 (oder 68,42).

Bei der Annahme Ag = 1349,01; Cl = 443,2 berechnet sic dagegen Ba = 854,85 (oder 68,39).

Pelouze[1]) ermittelte das Atomgewicht des Bariums durch Be stimmung der zur Ausfällung des Chlorgehalts erforderlichen Meng von Silber (in einer titrirten Silberlösung), und berechnete hieraus unter der Annahme von Ag = 1349,01 und Cl = 443,2 die Resul tate dreier Versuche zu 857,94; 857,95; 858,16; oder im Mitte Ba = 858,01 (oder 68,64).

Marignac[2]) hat nach demselben Verfahren das Atomgewicht de Bariums bestimmt; seine Versuche sind, wie es scheint, mit grosse Umsicht ausgeführt worden. Das aus Wasser krystallisirte Chlorbariu wurde mit Alkohol gewaschen und nochmals aus Wasser umkrystalli sirt; zuletzt bei schwacher Glühhitze getrocknet. Die Mengen vo Chlorbarium und Silber, welche einander äquivalent sind, wurden ge funden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Ba Cl	6,6680;	5,4158;	5,6300;	8,2650;	4,6470;	6,5980,
Ag	6,9200;	5,6230;	5,88435;	8,5750;	4,8225;	6,8460,
$\frac{\text{Ba Cl}}{\text{Ag}}$	96,358;	96,363;	96,346;	96,384;	96,361;	96,377,

oder im Mittel entsprechen 100 Thle. Silber 96,365 Thln. Chlorbarium

Nimmt man nun Ag = 1349,01 und Cl = 443,2, so findet man

$$\text{Ba Cl} = 96,365 \times \frac{1349,01}{100} = 1299,97 \text{ und also}$$

$$\text{Ba} = 856,77 \text{ (oder } 68,54).$$

Von denselben Atomgewichten für Chlor und Silber ausgehend wurden demnach von drei ausgezeichneten Chemikern folgende Atom gewichte für das Barium gefunden:

	Berzelius	Marignac	Pelouze
Ba =	854,95,	856,77,	858,01.

Legt man jedoch für die Atomgewichte des Chlors und Silbers ander Zahlen zu Grunde, so erhält man wieder abweichende Resultate. So berechnet sich aus Marignac's Versuchen bei Zugrundlegung der vor Berzelius angenommenen Atomgewichte Ag = 1349,66 und Cl = 443,28 das Atomgewicht Ba = 857,32. Setzt man endlich das Atom gewicht des Silbers = 1350,0 und das des Chlors = 443,75, so be rechnet sich Ba = 857,17 aus Marignac's Versuchen.

Für die Berechnung der Analysen und überhaupt die gewöhnlichen Anwendungen, welche man von den Atomgewichten macht, ist es völlig gleichgültig, welcher der vorhergehenden Zahlen man den Vorzug giebt, da die Fehler bei gewöhnlichen Analysen jedenfalls weit grösser sind als die Fehler bei den zur Bestimmung des Atomgewichts des Bariums von Berzelius, Marignac und Pelouze mit aller möglichen Sorg-

[1]) Compt. rend. T. XX, p. 1047; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 204.

[2]) Archives des Sciences phys. et nat. T. VIII, p. 265 u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 215.

Digitized by Google

falt ausgeführten Versuchen, und zu welchen auf die Reinigung der zu analysirenden Substanz eine ungewöhnliche Sorgfalt verwendet wurde.

Sehr verschieden von den angeführten Zahlen wurde das Atomgewicht des Bariums durch die Gewichtszunahme bei der Verwandlung von Chlorbarium in schwefelsauren Baryt gefunden.

Berzelius, Turner[1]) und Struve[2]) haben diese Methode befolgt. Aus 100 Thln. Chlorbarium erhielten sie 112,175, 112,19 und 112,094 Thle schwefelsauren Baryt, woraus (bei Annahme von S = 200,0; Ꞓl = 443,2) sich berechnet:

	Berzelius	Turner	Struve
Ba =	844,68,	843,1,	853,33.

Es ist klar, dass bei einer der beiden Methoden ein constanter Fehler vorhanden ist, und man könnte ihn in der unvollständigen Zersetzung des Chlorbariums selbst durch überschüssige Schwefelsäure finden (Piria), wenn nicht durch diesen Fehler das Atomgewicht des Bariums zu hoch ausfallen müsste, während es doch viel niedriger als nach der ersten Methode gefunden wurde.

Wir halten die erste Methode jedenfalls für zuverlässiger als die letztere und sonach die Zahl 857 (= 68,56) für annähernd richtig.

Beryllium. Berzelius'[3]) erste Versuche (1815) zur Bestimmung des Atomgewichts, wobei er schwefelsaure Beryllerde analysirte, gaben ein der Wahrheit weit näher liegendes Resultat als die späteren. Er erhielt aus der Lösung des Salzes 0,553 Gramm Beryllerde und 5,00 Gramm schwefelsauren Baryt, woraus (für die Formel $BeO.SO_3$ Ba = 857, S = 200) sich berechnet Be = 161,1. Später analysirte Berzelius Chlorberyllium, das er durch Eindampfen der Lösung der Beryllerde in Salzsäure, und Wiederauflösen in Wasser in Lösung darstellte. Auf 6,626 Gramm Beryllerde erhielt er 3,392 Gramm Chlorsilber, woraus er Be = 375,0 berechnet (wenn die Beryllerde Be_2O_3). Offenbar hatte sich ein basisches Salz gebildet, wodurch die Bestimmung ganz unrichtig wurde. Ebenso verhielt es sich mit dem schwefelsauren Salz, worin er 34,1 Proc. Schwefelsäure fand, und daher Be = 331,2 berechnet.

Awdejew[4]) stellte Chlorberyllium durch Behandlung eines Gemenges von Beryllerde und Kohle mit Chlor dar, und fand darin 86,7 bis 88,3 Proc. Chlor; im Mittel der Versuche berechnet sich hieraus (für die Formel Be Ꞓl) Be = 60,3, oder für Be_2O_3 wird Be = 91,2.

Bei der Analyse der krystallisirten schwefelsauren Beryllerde bestimmte er das Verhältniss der Säure zur Base, und berechnete hieraus im Mittel von vier Versuchen (für S = 201,16) das Atomgewicht des Berylliums zu 58,08 (Grenzwerthe 57,06 und 59,02). Giebt man der Beryllerde die Formel Be_2O_3, so berechnet sich hieraus Be = 87,12.

Wie man sieht, gehört das Atomgewicht des Berylliums noch zu den weniger genau bekannten Zahlen, und man kann es vorläufig als Annäherung 87,5 (= 7) setzen.

Blei. Das Atomgewicht dieses Metalls ist in wiederholten Versuchen von Berzelius bestimmt worden. Wir lassen die früheren

---

[1]) Philos. Transactions. T. CXIX, p. 291. Journ. f. prakt. Chem. Bd. II, S. 278.
[2]) Svanberg's Jahresber. f. 1851. S. 45. — [3]) Schweigger's Journ. Bd. XV, S. 296. Pogg. Annal. Bd. VIII, S. 187. — [4]) Pogg. Annal. Bd. LVI, S. 101.

Digitized by Google

Versuche unberücksichtigt und führen nur die letzten und sorgfältigsten Bestimmungen [1]) (von 1830 und 1845) an, in welchen reines Bleioxyd durch gereinigtes Wasserstoffgas reducirt und der Sauerstoffgehalt des Bleioxyds somit ermittelt wurde. Berzelius fand hierbei, dass 100 Thle. Bleioxyd 7,1724 Thle. Sauerstoff enthalten, wonach das Atomgewicht des Bleis sich zu 1294,2 berechnet. Wenn man indessen mit Berzelius einige Versuche von der Berechnung ausschliesst, weil sie weniger gut mit den übrigen übereinstimmen, so erhält man das Atomgewicht 1294,6. Die äussersten Grenzen, welche Berzelius' Versuche ergaben, sind 1292,0 und 1295,6. Hiermit stimmen sowohl die älteren Versuche (1818) von Berzelius, in welchen er die Zahl 1294,5 fand, als auch die Versuche von Turner [2]) (1835), welcher 1295,1 dafür fand, nahe überein; sowie endlich auch die von Longchamp [3]) (1827) erhaltenen Zahlen (1295,5 bis 1296,7) innerhalb der Grenzen der Berzelius'schen Zahlen fallen. Im Mittel ist daher 1294,5 (oder 103,56) anzunehmen.

Boron. Die ersten Versuche zur Bestimmung des Atomgewichts des Borons, bei welchen man die durch Verbrennen von Boron erhaltene Borsäure wog, gaben sehr wenig übereinstimmende Resultate. Gay-Lussac und Thénard, Davy und Berzelius fanden hiernach, dass 100 Thle. Borsäure 61 bis 68 Proc. Sauerstoff enthalten. Ebenso ungenügende Resultate ergab die Bestimmung des Wasserstoffgehalts der krystallisirten Borsäure oder des borsauren Ammoniaks.

Uebereinstimmende Resultate erhielt Berzelius [4]) dagegen durch Bestimmung des Wassergehalts des krystallisirten Borax, welchen er in drei Versuchen jedesmal zu 47,1 Proc. fand. Bei Annahme der atomistischen Zusammensetzung $NaO \cdot 2BO_3 + 10HO$ berechnet sich (wenn Na = 290,9 gesetzt wird) B = 136,31 oder (wenn Na = 287,5) B = 138,1. Diese Zahl kommt so nahe mit 137,5 (= 11) überein, dass man letztere auch wählen könnte.

Wenn dagegen die Formel der Borsäure BO_6 geschrieben wird, so muss das Atomgewicht des Bors verdoppelt, also entweder 272,6 oder 275,0 (= 22,0) gesetzt werden. Will man endlich die atomistische Zusammensetzung der Borsäure durch BO_2 ausdrücken, so wäre B = 91 (oder 7,3) anzunehmen.

Brom. Wir erwähnen nur kurz, dass die ersten Bestimmungen des Atomgewichts desselben weit niedrigere Zahlen gegeben haben als die späteren, nämlich 943 (Balard), 941 (Liebig) und 978 (Berzelius) (für das Gewicht des Doppelatoms oder Aequivalents). Die ausführlichsten und sorgfältigsten Bestimmungen verdankt man Marignac [5]). Derselbe stellte drei Reihen von Versuchen an. In der ersten bestimmte er das Gewicht des Bromsilbers, welches man aus einer bestimmten Menge von Silber durch Ausfällen erhalten kann. Er fand hierbei, dass 100 Thle. Silber 174,072; 174,055; 174,066, im Mittel 174,065 Bromsilber geben. Nimmt man Ag = 1349,01, so berechnet sich Br

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XIX, S. 300 (1830) u. Lehrb., 5te Aufl., Bd. III, S. 1187.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIII, S. 14. — [3]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. XXXIV, p. 105. — [4]) Pogg. Annal. Bd. II, u. Lehrb., 5te Aufl., Bd. III, S. 1199. — [5]) Biblioth. Univ. de Genève. T. XLVI, p. 357. Berzelius' Lehrb. Bd. III, S. 1194.

Digitized by Google

= 999,15 oder bei der Berechnung auf den luftleeren Raum 999,3. Für Ag = 1350,0 wäre dagegen Br = 999,9.

In einer zweiten Reihe bestimmte er die Menge Bromkalium, welche zum völligen Ausfällen einer bestimmten Menge von Silber (nach dessen Lösung in Salpetersäure) gerade nothwendig war.

Er fand hierbei folgende äquivalente Mengen:

Ag	2,131;	2,559;	2,447;	3,025;	3,946;	11,569;	20,120,
KBr	2,351;	2,823;	2,700;	2,336;	4,353;	12,763;	22,191;

im Mittel also auf 100 Thle. Silber 110,306 Bromkalium.

Nimmt man wieder Ag = 1349,01 und K = 488,85, so berechnet sich Br = 999,9, oder bei der Reduction auf den luftleeren Raum 999,6; oder wenn Ag = 1350,0, so wird Br = 1000,3.

Eine dritte Methode bestand darin, die bei dem Glühen einer bestimmten Menge von bromsaurem Kali hinterbleibende Menge von Bromkalium zu wägen. In vier Versuchen ergab sich hierdurch ein Gehalt an Sauerstoff in 100 Thln. Salz zu

28,702; 28,650; 28,605; 28,746.

Obgleich diese Versuche weit mehr unter einander differiren als die früheren, so führt die Mittelzahl 28,723 zu demselben Atomgewicht, nämlich Br = 999,9, oder bei der Reduction auf den leeren Raum Br = 999,6 (oder 79,97).

Berzelius berechnet aus den zwei ersten Versuchsreihen, indem er Ag = 1349,6 und K = 488,86 setzt, Br = 999,6 (= 79,97).

Da die Zahlen alle um 1000 schwanken, je nachdem man das Atomgewicht des Silbers und Kaliums innerhalb der wahrscheinlichen Grenzwerthe der Berechnung zu Grunde legt, so wählt man am zweckmässigsten für das Gewicht des Doppelatoms Brom 1000 (= 80).

Calcium. Ueber das Atomgewicht dieses Metalls haben besonders Berzelius, sowie Erdmann und Marchand Untersuchungen angestellt. Berzelius[1]) versuchte dasselbe zuerst durch Bestimmung des in geschmolzenem Chlorcalcium vorhandenen Chlorgehalts (durch Silber zu fällen) zu ermitteln und fand dadurch die Zahl 253 (durch einen Schreibfehler wurde 256 dafür angegeben, welche Zahl 30 Jahre lang allgemein angenommen wurde).

Dumas[2]) analysirte später (1842) den kohlensauren Kalk (Kalkspath) durch Glühen und fand, dass derselbe, wenn man die im Ganzen 0,03 Proc. betragenden fremden Bestandtheile abrechnet, 56,07 Proc. Kalk enthält. Hieraus berechnet sich das Atomgewicht des Calciums (für C = 75,0) zu 251,0, statt welcher Zahl Dumas 250 (oder 20,0) annahm.

Bald darauf (1842) wiederholten Erdmann und Marchand[3]) diese Analyse mit isländischem Doppelspath und fanden, dass derselbe beim Glühen (nachdem er vorher bei 140° bis 150° C. getrocknet worden) 56,09 bis 56,18 Proc. Kalk hinterlässt. Die vollständige Analyse des Kalkspaths zeigte, dass derselbe aber auch über 0,01 Proc. fremde Stoffe enthielt.

Erdmann und Marchand bestimmten hierauf die Menge des aus

---

[1]) Gilbert's Journ. Bd. XXXVII, S. 451. — [2]) Compt. rend. T. XVI, p. 587; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 216. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 461; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 216.

Digitized by Google

einer gewogenen Menge von Kalkspath durch Behandlung mit Schwefelsäure darzustellenden schwefelsauren Kalks, und erhielten hierbei im Mittel von vier nahe übereinstimmenden Versuchen aus 100 Thln. kohlensaurem Kalk 136,05 Thle. schwefelsauren Kalk. Es berechnet sich hieraus für C = 75 und S = 200, Ca = 249,1. Dieselben Chemiker analysirten endlich noch künstlich dargestellten reinen kohlensauren Kalk und erhielten nach dem Trocknen desselben bei 160° bis 188° C. durch Glühen aus 100 Thln. desselben 55,98 bis 56,03, im Mittel 56,00 Proc. Kalk.

Es berechnet sich hieraus Ca = 250,0 (= 20,0).

Endlich bestimmten sie noch den Gehalt an Kohlensäure im kohlensauren Kalk durch Zersetzung desselben mit verdünnter Schwefelsäure, wobei die Kohlensäure, durch Chlorcalcium getrocknet, entwich, und durch den Gewichtsverlust des Apparats ermittelt wurde. In zwei Versuchen fanden sie in 100 Thln. kohlensaurem Kalk 44,00 und 43,98 Thle. Kohlensäure, also fast wie oben 56,00 und 56,02 Kalk.

Berzelius[1]) stellte hierauf eine neue Reihe von Versuchen an, in welchen er die aus einer bestimmten Menge von Aetzkalk durch Behandlung mit Schwefelsäure gebildete Menge von schwefelsaurem Kalk wog. Die Resultate waren:

Kalk.	Schwefelsäure.	Atomgewicht des Calciums.
1,80425	2,56735	251,91
2,504	3,5705	251,18
3,900	5,5514	251,79
3,0425	4,3265	252,14
3,459	4,9314	251,24

oder im Mittel 251,65 (für S = 200,75) oder (für S = 200,0), Ca = 251,1 (oder 20,09).

Erdmann und Marchand[2]) haben später nachgewiesen, dass der kohlensaure Kalk beim Glühen stets eine kleine Menge von Kohlensäure zurückhält, so dass also der von Berzelius angewendete Aetzkalk noch Kohlensäure enthalten haben muss; dass endlich die Schwefelsäure leicht beim Verdampfen etwas schwefelsauren Kalk mitreisst. Beide Fehler wirken in derselben Richtung und lassen das Atomgewicht des Calciums zu hoch finden.

Erdmann und Marchand[3]) kamen hierauf wieder zurück zu ihrer früheren Methode; sie ermittelten, dass der von ihnen angewendete Kalkspath 0,04 Proc. fremde Bestandtheile enthält; in sechs neuen Versuchen fanden sie den Kalkgehalt desselben durch Glühen zu 55,997 bis 56,044, im Mittel zu 56,028 Proc., woraus sich Ca = 250,39 (oder 20,03) berechnet.

Durch die Entgegnungen Berzelius' veranlasst, zeigten Erdmann und Marchand[4]) endlich, dass der bei 200° C. getrocknete

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVI, S. 241. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 257; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 210. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 257; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 210. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 237; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI S. 219.

Digitized by Google

Kalkspath keine Spur von Wasser enthält, dass aber der geglühte Kalkspath eine Spur Kohlensäure zurückhält, wodurch das Atomgewicht des Kalks etwas zu hoch gefunden werden muss. Indem sie darauf die Menge der Kohlensäure in dem geglühten Kalk ermittelten, fanden sie, dass dieselbe für jedes Gramm kohlensauren Kalk etwa 0,001 Grm. beträgt. Aus 13,6031 Grm. reinem kohlensaurem Kalk erhielten sie unter Berücksichtigung dieser Correction 7,6175 Grm. Kalk, woraus das Atomgewicht des Calciums sich zu 249,93 berechnet. Diese Zahl, oder vielmehr 250,0 (20,0), ist denn jetzt fast allgemein angenommen.

Chlor. Das Atomgewicht des Chlors ist mit dem des Kaliums und des Silbers aus denselben Versuchen abgeleitet worden, so dass wir hier die Bestimmung dieser drei Atomgewichte zusammen beschreiben müssen.

Die beste Methode hierzu ist von Berzelius [1]) angegeben und später noch von Marignac [2]), Penny [3]), Maumené [4]) und anderen Chemikern mit nahe übereinstimmenden Resultaten befolgt worden.

1) Als Ausgangspunkt dient das chlorsaure Kali ($KO . ClO_5$), welches beim Glühen Chlorkalium hinterlässt; der Gewichtsverlust entspricht also 6 Aeq. Sauerstoff, wodurch das Atomgewicht des Chlorkalium sich berechnen lässt.

2) Da ein Atomgewicht Chlorkalium ein Atom Silber aus seiner Lösung niederschlägt, so giebt die Ermittelung der Quantität Chlorsilber, welche durch ein Atom Chlorkalium gebildet wird, das Atomgewicht des Chlorsilbers.

3) Bestimmt man ferner, wie viel Chlorsilber man aus 1 Thl. Silber erhält, so hat man hiermit das Atomgewicht des Silbers, woraus endlich das Atomgewicht des Chlors sich unmittelbar ergiebt.

Man kann endlich auch die Menge des Silbers ermitteln, welche aus der Lösung in Salpetersäure durch ein bestimmtes Gewicht Chlorkalium gefällt wird.

Man hat also drei oder vier Versuchsreihen auszuführen, und wir wollen die von verschiedenen Chemikern hierbei erhaltenen Resultate zusammenstellen:

1) Bestimmung des Sauerstoffgehalts des chlorsauren Kalis. Da bei dem Erhitzen stets kleine Mengen des Salzes mitgerissen werden, so müssen die Apparate so eingerichtet sein, dass die Menge des mitgerissenen Salzes aufgefangen und in Rechnung gezogen werden kann. Penny bestimmte den Gehalt an Sauerstoff (oder Chlorkalium) durch Behandlung des chlorsauren Kalis mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure, Eindampfen und Glühen des Rückstandes.

In 100 Thln. chlorsauren Kalis fanden hierbei die Menge des Sauerstoffs:

Berzelius (4 Versuche)	Marignac (6 Versuche)	Penny (6 Versuche)	Maumené (7 Versuche)
39,146 bis 39,150	39,155 bis 39,167	39,185 bis 39,170	39,215 bis 39,205
Mittel: 39,150	39,161	39,177	39,209

---

[1]) Annal. de chim. et phys. T. XCI, p. 102. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 272; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 14. — [3]) Philosoph. Transact. T. IV, p. 129 (1839). — [4]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XVIII, p. 41; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 173.

Digitized by Google

Also das Atomgewicht des Chlorkaliums:

932.57	932,14	931,51	930,28

2) Bestimmung des Atomgewichts des Chlorsilbers.

Aus 100 Thln. Chlorkalium wurden folgende Mengen von Chlorsilber erhalten:

	Berzelius	Marignac (5 Versuche)	Maumené (3 Versuche)
Ag Ꞓl	192,4	192,33 bis 192,37 Mittel: 192,35.	192,75

Zur Ausfällung von 100 Thln. in Salpetersäure gelösten Silber wurden in sechs Versuchen erfordert (Marignac):

69,067 bis 69,049, im Mittel 69,062 Thle. Chlorkalium.

Geht man hiernach von 932,14 als Atomgewicht des Chlorkalium aus, so berechnet sich das Atomgewicht des Silbers:

$$\frac{100 \cdot 932,14}{69,062} = 1349,7 \text{ (oder } 107,98).$$

3) Bei der Bestimmung der Menge von Chlorsilber, welche man aus 100 Thln. Silber erhält, fanden

	Berzelius	Marignac 1844	Marignac 1845 (5 Versuche)	Penny (7 Versuche)	Maumené (5 Versuche)
Ag Ꞓl	132,75	132,73	132,84	132,84	132,73.

Das aus der Lösung einer bestimmten Menge von Silber durch Salzsäure gefällte Chlorsilber wurde in obigen Versuchen getrocknet und nach dem Schmelzen gewogen; nur Maumené bestimmte das bei der Reduction einer gewogenen Menge von Chlorsilber im Wasserstoffstrom zurückbleibende Silber.

Aus den drei Angaben von Marignac, dass

100 Thle. chlorsaures Kali	39,161	Thle. Sauerstoff enthalten,
100 Thle. Chlorkalium	192,35	Thle. Chlorsilber und
100 Thle. Silber	132,73	Thle. Chlorsilber geben,

berechnen sich die Atomgewichte:

KꞒl	= 932,1	(oder 74,57)
AgꞒl	= 1793,0	(oder 143,44)
Ag	= 1350,8	(oder 108,06)
Ꞓl	= 442,2	(oder 35,37)
K	= 489,9	(oder 39,19)

Geht man dagegen von demselben Atomgewicht des Chlorkaliums (932,1 oder 74,57) aus, und nimmt an, dass 100 Thle. Silber 132,84 Thle. Chlorsilber geben (Marignac, Penny), und dass zur Ausfällung von 100 Thln. Silber 69,062 Thle. Chlorkalium nöthig sind, so findet man:

Ag	= 1849,7	annähernd	1350,0	(oder 108)
AgꞒl	= 1792,9	„	1793,75	(„ 143,5)
Ꞓl	= 443,2	„	443,75	(„ 35,5)
K	= 488,9	„	487,5	(„ 39,0)

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass das Gewicht des Doppelatoms Chlor **kein** Multiplum von 12,5 (Gewicht von H) mit einer ganzen Zahl ist, dass dagegen die Atomgewichte des Silbers und Kaliums solchen Multiplen so nahe kommen, dass man ohne bemerklichen Fehler 1350 oder 108,0 und 487,5 oder 39,0 für die Atomge-

Digitized by Google

wichte annehmen kann, indem diese Werthe innerhalb der durch die Versuche gefundenen Grenzen fallen, und sich dadurch erhalten lassen, dass man den einen oder anderen Versuch von der Berechnung ausschliesst.

Cer. Die älteren Angaben über das Atomgewicht des Cers beziehen sich stets auf lanthan- und didymhaltiges Cer. So fand Hisinger (1814) dafür die Zahl 570,6 und Otto 584,6. Nachdem man gelernt hatte, dasselbe von Lanthan und Didym zu befreien, bestimmte Beringer[1]) das Atomgewicht des Cers durch die Analyse des Cerchlorürs und des schwefelsauren Ceroxyduls. In ersterer ermittelte er die Menge von Chlorsilber und Ceroxyd, welche man aus dem Chlorür erhält, woraus er Ce = 596,97 ableitete. Bei der Analyse des schwefelsauren Ceroxyduls bestimmte er die Menge des aus einer abgewogenen Quantität des Salzes auszufällenden schwefelsauren Baryts und die Menge des Ceroxyds (Ce_2O_3). Im Mittel der Analysen berechnete er Ce = 577,2 (oder 46,17).

Hermann wurde durch eine Analyse des schwefelsauren Ceroxyduls, in welcher er den Gehalt an Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt bestimmte, zur Zahl 575,0 geführt.

Marignac[2]) hat (1848) eine grössere Anzahl von Versuchen zur Bestimmung dieses Atomgewichts mitgetheilt. Er ermittelte den Gehalt an Schwefelsäure in dem schwefelsauren Ceroxydul, indem er die Lösung desselben so lange mit einer titrirten Lösung von Chlorbarium versetzte, als noch eine Trübung bemerkt wurde, und hierauf das überschüssig zugesetzte Chlorbarium durch eine titrirte Lösung von Schwefelsäure zurückmass. Da in der Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul die Reaction der Schwefelsäure mit Baryt weniger scharf sich zeigte als in reinem Wasser, so fand er stets zwei ziemlich entfernte Grenzen für den Gehalt an Schwefelsäure, ein Minimum und ein Maximum; das Mittel beider muss dem wahren Gehalt sehr nahe liegen. In sieben Versuchen fand er das Atomgewicht im Mittel zu 590,8 (Maximum 594,4, Minimum 587,4) (oder 47,26).

In einer späteren Abhandlung[3]) (1853) verwirft indessen Marignac diese Zahl, und glaubt sie, ohne doch specielle Angaben zu machen, auf etwa 575 (= 46,0) setzen zu können; also auf dieselbe Zahl, welche Hermann früher gefunden hatte. Der Grund, weshalb die Zahl 590,8 zu hoch gefunden worden sei, liege darin, dass der bei dem Mischen von Chlorbarium und schwefelsaurem Ceroxydul niederfallende schwefelsaure Baryt unzersetztes schwefelsaures Ceroxydul einschliesse, wodurch die zum Niederschlagen nothwendige Menge von Chlorbarium geringer ausfallen müsse, als wenn sämmtliche Schwefelsäure als Barytsalz erhalten werde.

Chrom. Das Atomgewicht des Chroms gehört zu den weniger genau bekannten Atomgewichten, insofern die von verschiedenen Chemikern dafür gefundenen Zahlen nicht unbedeutend von einander abweichen.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII. S. 134. — [2]) Bibl. univ. de Genève [3.] T. VIII, S. 265; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 215. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T XXXVIII, p. 148.

Digitized by Google

Berzelius[1]) berechnete (1818) das Atomgewicht des Chroms durch Bestimmung der aus 100 Thln. salpetersauren Bleioxyds durch chromsaures Kali auszufällenden Menge von chromsaurem Bleioxyd, wobei er 98,772 PbO . CrO_3 erhielt. Darin sind nach der Rechnung von Berzelius 67,31 Thle. Bleioxyd enthalten. Geht man von dem Atomgewicht des Bleis 1294,6 aus, so berechnet sich das Atomgewicht des Chroms zu 351,8 (oder 28,14).

Péligot[2]) wies später (1844) nach, dass diese Zahl zu hoch ist; aus der Analyse von Chromchlorür, CrCl, in welchem er 56,7 bis 58,4 Proc. Chlor fand, berechnet er Cr = 328 (oder 26,24), welche Zahl doch in Betracht der geringen Uebereinstimmung der Analysen nicht zuverlässig erscheint. Auch die Analyse des essigsauren Chromoxyduls gab ihm Zahlen, welche mit Cr = 328 übereinstimmten.

Wir übergehen die Angaben von Jacquelin, dass das Atomgewicht des Chroms 313 sei, und führen Berlin's sorgfältige Versuche genauer an. Berlin[3]) wandte zwei Methoden zur Bestimmung an, nämlich die Analyse des chromsauren Silberoxyds und die Bestimmung der Menge von chromsaurem Bleioxyd, welche man aus einer abgewogenen Quantität von salpetersaurem Bleioxyd ausfällen kann.

Bei der ersten Methode bestimmte er sowohl die Menge des Silbers durch Ausfällen mit Chlorwasserstoffsäure, als auch die Menge des durch Reduction der Chromsäure entstandenen Chromoxyds aus dem Filtrat.

Nimmt man für Ag 1349,7 und für Cl 443,2, so ergiebt sich aus der Vergleichung des Atomgewichts des chromsauren Silberoxyds mit dem des Chlorsilbers Cr = 329,3 (in fünf Versuchen zwischen 328,1 und 330,8) (oder 26,34); oder durch Vergleichung der Menge des Chromoxyds und des chromsauren Silberoxyds Cr = 328,4 (in fünf Versuchen zwischen 327,8 und 328,8) (oder 26,27).

Nach der zweiten Methode erhielt Berlin durch Ausfällen von 100 Thln. salpetersaurem Bleioxyd 97,559 bis 97,594 chromsaures Bleioxyd, woraus er das Atomgewicht des Chroms zu 324,5 und 325,3 im Mittel 324,9 (oder 25,99) berechnet (wenn Pb = 1294,6 und N = 175,06).

Moberg[4]) versuchte später (1848) das Atomgewicht des Chroms aus der Analyse des schwefelsauren Chromoxyds und des Ammoniak-Chromalauns herzuleiten.

Durch Bestimmung des Chromoxyds in dem bei 330° C. getrockneten schwefelsauren Chromoxyd erhielt er (wenn S = 200) das Atomgewicht des Chroms 331,9 bis 332,5; durch die Analyse des bis zum beginnenden Glühen erhitzten Salzes fand er dagegen ein höheres Atomgewicht, nämlich 335,4.

Durch die Bestimmung des beim heftigen Glühen von krystallisirtem, unverwittertem schwefelsauren Chromoxyd-Ammoniak hinterbleibenden Chromoxyds erhielt Moberg im Mittel für Cr 334,8 (in zehn Versuchen zwischen 334,0 und 335,7) (oder 26,78).

---

[1]) Schweigger's Journ. Bd. XXII, S. 53. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 528; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 244; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXV, S. 27. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 207, u. Bd. LX, S. 182; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 145. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 114, und Bd. XLIV, S. 322.

Digitized by Google

Lefort [1]) bestimmte (1850) den Barytgehalt des bei 250° C. getrockneten chromsauren Baryts durch Auflösen desselben in Salpetersäure und Ausfällen mit Schwefelsäure. In 14 Versuchen fand er in 100 Thln. chromsaurem Baryt 60,35 bis 60,01, im Mittel 60,19 Baryt. Für Ba = 857 berechnet sich hieraus Cr = 333,0 (oder 26,64).

Wildenstein [2]) hat endlich (1853) die Menge des aus einer abgewogenen Quantität wasserfreien Chlorbariums mit einfach-chromsaurem Kali ausfällbaren chromsauren Baryts ermittelt. Im Mittel von 32 Versuchen fand er, dass 100 Thle. chromsaurer Baryt 81,70 Chlorbarium entsprechen (die Grenzen waren 81,52 bis 81,86). Nimmt man nun die Atomgewichte Ba = 857, Ꞓl = 443,2, so berechnet sich Cr = 334,5 (oder 26,76).

Die Versuche von Moberg, Lefort und Wildenstein gaben daher sehr naheliegende Werthe für Cr. Auch Berzelius [3]) hatte schon früher auf dem nämlichen Wege wie Lefort (10 Grm. chromsaurer Baryt gaben 9,1233 Grm. schwefelsauren Baryt) das Atomgewicht 335,65 gefunden.

Da übrigens die Analyse der Barytsalze mit Schwefelsäure stets einen Fehler mit sich bringt (vergl. Barium, Cer, Didym, Lanthan u. a.), indem der Barytniederschlag mechanisch einen Theil der gelösten Salze einschliesst, und das Atomgewicht des Bariums weniger genau bekannt ist, so dürften die auf anderen Wegen von Berlin und Péligot gefundenen Zahlen der Wahrheit näher kommen, und wir halten die Zahl 328 (= 26,24) für sehr annähernd richtig.

Didym. Das Atomgewicht des Didyms wurde von Marignac [4]) (1848) aus der Analyse des schwefelsauren Didymoxyds berechnet. Es wurde hierbei einerseits ermittelt, wie viel Chlorbarium zur völligen Ausfällung der Schwefelsäure erforderlich war, sowie andererseits der schwefelsaure Baryt gewogen. Das Gewicht des Niederschlags zeigte sich hierbei immer grösser als es aus der Quantität des angewendeten Chlorbariums (nach Abzug des in der Lösung noch enthaltenen) sich berechnete, und es liess sich darin nach dem Glühen leicht ein Gehalt von Didym nachweisen.

Aus der Menge des zersetzten Chlorbariums berechnet, fand Marignac das Atomgewicht des Didyms in vier Versuchen 606,9 bis 619,9, und er glaubte hiernach, dass man das Atomgewicht des Didyms zu wenigstens 620 (oder 49,6) annehmen könne, insofern eine Verunreinigung mit Lanthan das Atomgewicht zu niedrig finden lasse.

Im Jahr 1853 hat Marignac [5]) abermals Versuche zur Feststellung des Atomgewichts des Didyms veröffentlicht. Er weist darin eine Fehlerquelle in seinen früheren Versuchen nach, welche das Atomgewicht des Didyms zu hoch finden liess; bei der Fällung des schwefelsauren Didymoxyds mit Chlorbarium reisst nämlich der schwefelsaure Baryt stets eine gewisse Menge von schwefelsaurem Didymoxyd mit nieder, welches später durch überschüssiges Chlorbarium nicht zersetzt wird.

---

[1]) Journ. de Pharm. T. XVIII, p. 27; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 251.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 27. — [3]) Berzelius' Jahresber. XXV, S. 45. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 212; Biblioth. univ. de Genève T. VIII, p. 265. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII, p. 148.

Digitized by Google

Es wurde daher die Menge des Chlorbariums, welche 1 At. schwefelsaurem Didymoxyd entspricht, zu gering gefunden.

Marignac wählte daher zwei andere Methoden zur Bestimmung des Atomgewichts. Er bestimmte nämlich 1) den Gehalt an Didymoxyd im schwefelsauren Didymoxyd durch Ausfällen mit oxalsaurem Ammoniak und Glühen des Niederschlags, bis derselbe weiss war; er analysirte 2) das Chlordidym, indem er mit Silberlösung den Chlorgehalt ermittelte, und in dem Filtrat das Didymoxyd bestimmte.

Nach der ersten Methode fand er in fünf Versuchen, dass 100 Thle. schwefelsaures Didymoxyd 58,22 bis 58,31 Thle. Didymoxyd enthalten, woraus das Atomgewicht des Didyms im Mittel 598,2 sich ergiebt. Durch die Analyse des Chlordidyms fand er in drei Versuchen die Zahlen 603,5, 598,9, 598,3 für das Atomgewicht des Didyms.

Marignac setzt Di = 600 (oder 48,0), als eine Zahl, die dem wahren Atomgewicht sehr nahe kommt. Nimmt man das Mittel aus den zwei letzten Versuchsreihen, so findet man Di = 599 (oder 47,92).

Eisen. Obgleich Bucholz schon früher sehr genau die Zusammensetzung des Eisenoxyds angegeben hatte, wurde doch auf Berzelius' Autorität hin lange Zeit ein von dem wahren sehr abweichendes Atomgewicht für das Eisen (339 oder 27,12) allgemein angenommen. Berzelius[1]) hatte die Zusammensetzung des Eisenoxyds durch Auflösen von metallischem Eisen in Salzsäure, Oxydation mit Salpetersäure, Ausfällen mit Ammoniak, Glühen und Wägen des Niederschlags zu ermitteln versucht, und dabei auf den Kohlenstoffgehalt des Eisens (Claviordraht) Rücksicht genommen.

Gay-Lussac[2]) fand durch Messen des beim Auflösen einer abgewogenen Menge von Eisen in Salzsäure freiwerdenden Wasserstoffs für das Atomgewicht die Zahl 353,4, und durch directe Oxydation des Eisens mit Salpetersäure die Zahl 354,5; im Mittel also nahe 354 (oder 28,3).

Davy[3]) bestimmte den Chlorgehalt im Eisenchlorür und Chlorid; 20 Grn. Fe_2Cl_3 gaben 53 Grn. Chlorsilber, woraus $\dot{Fe}$ = 349,7 (oder 27,98) sich berechnet.

Auch Stromeyer[4]) fand bald darauf, dass das Atomgewicht des Eisens weit grösser sein müsse als Berzelius' Zahl.

Im Jahr 1844 kam Wackenroder[5]) zu demselben Schluss, wodurch Berzelius bewogen wurde, eine Revision des Atomgewichts des Eisens durch Svanberg und Norlin[6]) zu veranlassen.

Wir haben schon früher (S. 467) die Zahlen angegeben, zu welchen diese Chemiker gelangten. Durch Oxydation des Eisens fanden sie im Mittel Fe = 349,2; durch Reduction des Eisenoxyds dagegen Fe = 350,6.

Da Berzelius[7]) in der ersten Methode einen constanten Fehler, herrührend von der Einwirkung der Säuren auf das Glasgefäss, gefunden zu haben glaubte, so wiederholte er den Versuch in Platingefässen

---

[1]) Gilbert's Annal. Bd. VII, p. 313. — [2]) Annal. de Chimie T. LXXX, p. 168. — [3]) Philos. Transactions T. CII, p. 181. — [4]) Pogg. Annal. Bd. VI, S. 473. — [5]) Archiv der Pharm. Bd. XXXV, S. 279 u. Bd. XXXVI, S. 22. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 432; Pogg. Annal. Bd. LXII, S. 270. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 432.

Digitized by Google

und fand hiebei das Atomgewicht des Eisens im Mittel von zwei Versuchen zu 350,3 (oder 28,02).

Erdmann und Marchand[1]) bestimmten etwa gleichzeitig hiermit das Atomgewicht des Eisens durch die Analyse von Eisenoxyd. Sie reducirten eine abgewogene Menge davon im Wasserstoffstrom, liessen nach dem Erkalten langsam Luft zutreten, und wogen endlich das Eisen, nachdem sie den Apparat luftleer gepumpt hatten. In acht Versuchen erhielten sie aus 100 Thln. Eisenoxyd 69,962 bis 70,044 Thle. Eisen, im Mittel 70,009 Thle. Das Atomgewicht des Eisens berechnet sich hieraus 350,15 (oder 28,01).

Später (1846) hat Maumené[2]) das Atomgewicht des Eisens nochmals festzustellen gesucht, indem er reinen Eisendraht (vom elektrischen Telegraphen des *chemin de fer du Nord*) in Salpetersäure löste, durch Ammoniak fällte und den Niederschlag wog. In sechs Versuchen fand er hierbei das Atomgewicht des Eisens zwischen 349,8 und 350,2, im Mittel 350,0 (oder 28,0). Diese Zahl, um welche alle genaueren Bestimmungen schwanken, wird jetzt mit Recht fast allgemein angenommen.

Erbium. Man kennt noch keine Analyse einer Erbium-Verbindung.

Fluor. Berzelius[3]) bestimmte das Atomgewicht des Fluors verschiedene Male, wobei er theils Flussspath, theils künstlich dargestellte Fluorverbindungen analysirte.

Der Flussspath von Derbyshire gab bei dem Erhitzen und Glühen mit reiner Schwefelsäure 1,7386 bis 1,7363 schwefelsauren Kalk. Berzelius fand darin nachträglich Phosphorsäure und Magnesia. Künstlich dargestelltes Fluorcalcium gab bei gleicher Behandlung 1,749, 1,750 und 1,751 schwefelsauren Kalk. Im Mittel gaben letztere Analysen daher auf 100 Thle. Fluorcalcium 175 Thle. schwefelsauren Kalk. Für Ca = 250,0 und S = 200,0 berechnet sich hieraus F = 235,7 (oder 18,85).

Diese Zahl (oder vielmehr 235,4) betrachtete Berzelius doch nur als annähernd genau, und forderte zu einer Revision auf.

Louyet[4]) erhielt bei der Analyse von beinahe farblosem Flussspath von Derbyshire nahe dieselben Zahlen wie Berzelius; er bekam in drei Bestimmungen 1,735 bis 1,736, im Mittel 1,7353 schwefelsauren Kalk. Künstlich dargestelltes Fluorcalcium gab ihm dieselben Zahlen, nämlich 1,734, 1,735, 1,737, schwefelsauren Kalk. Das Atomgewicht des Fluors berechnet sich aus dem Mittel dieser Analysen zu 240,0 (oder 19,20).

Louyet bemerkte jedoch, dass die völlige Zersetzung des Flussspaths mit Schwefelsäure hierbei sehr schwierig auszuführen war; doch gelang sie ihm zuletzt, indem er den Flussspath sehr fein pulverte, ihn kalt mit concentrirter Schwefelsäure behandelte, bis er völlig gelöst war und endlich erhitzte, und den Rückstand stark glühte. In sechs Ver-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 1; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 212. — [2]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXX, p. 380; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 220; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 350. — [3]) Pogg. Annal. Bd. I, S. 1; Berzelius' Lehrb. (5te Aufl.) Bd. III, S. 1196. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 104; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 284.

Digitized by Google

suchen erhielt er aus 1 Grm. Flussspath zwischen 1,742 und 1,745 Grm. schwefelsauren Kalk, im Mittel 1,7436. Es berechnet sich hieraus (für Ca = 250, S = 200) das Atomgewicht des Fluors zu 237,5 (oder 19,0).

Andere Versuche mit künstlich dargestelltem Fluorcalcium, Fluorbarium, Fluorblei führten zu sehr naheliegenden Zahlen.

Gold. Wir übergehen die älteren Versuche zur Bestimmung des Atomgewichts dieses Metalls von Richter, Vauquelin, Bucholz und Oberkampf und bemerken nur, dass Berzelius dasselbe zuerst dadurch zu ermitteln suchte, dass er die Menge des Quecksilbers bestimmte, welche zur Ausfällung des Goldes aus Goldchlorid erfordert wurde. Er fand in zwei Versuchen 9,355 Gold auf 14,29 Quecksilber und 6,557 Gold auf 9,95 Quecksilber. Geht man von Hg = 1250 aus, so findet man Au = 2455,0 und 2471,3. Berzelius selbst berechnete von Hg = 1265,8 ausgehend, im Mittel der Versuche Au = 2486,0 (oder 198,88).

Figuier [1]) versuchte durch die Analyse des Doppelsalzes von Chlorgold mit Chlornatrium das Atomgewicht des Goldes zu bestimmen. Joval [2]) ebenso durch die Analyse der entsprechenden Kaliumverbindung. Wir übergehen die Resultate und führen nur die von Berzelius [3]) bei der Analyse des Salzes $Au\,Cl_3 + K\,Cl$ erhaltenen Zahlen an. Berzelius reducirte das gewogene Doppelsalz durch Glühen im Wasserstoffstrom, wog den Rückstand von Gold und Chlorkalium, sowie das nach dem Behandeln mit Wasser hinterbleibende Gold.

Berzelius verglich die Menge des Goldes mit der des Chlorkaliums und berechnet (für KCl = 932,14) (im Mittel von fünf Versuchen, welche zwischen 2457,1 und 2459,1 schwankten) Au = 2458,3 (oder 196,66). Man könnte auch das Gewicht des ursprünglichen Salzes mit dem des Goldes vergleichen, doch würde man hierdurch ungenaue Resultate erhalten, weil beim Trocknen des Salzes etwas Chlor entweicht.

Geht man von $K\,Cl$ = 931,25 aus, so berechnet sich im Mittel der Versuche Au = 2454 (oder 196,32).

Levol [4]) bestimmte das Atomgewicht des Goldes durch Auflösen einer abgewogenen Menge von reinem Gold in Königswasser, Entfernen der Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure, Einleiten von schwefligsaurem Gas und Bestimmung der entstandenen Schwefelsäure durch Ausfällen mit Barytlösung. 3 Aeq. schwefelsaurer Baryt entsprechen hiernach einem Doppelatom, Gold $Au\,Cl_3 + 3\,SO_2 + 3\,HO = Au + 3\,SO_3 + 3\,HCl$. Aus 1 Gramm Gold erhielt er 1,782 Gramm $BaO \cdot SO_3$. Setzt man $BaO \cdot SO_3$ = 1457,69, so findet man Au = 2454,0 (oder 196,32).

Für $BaO \cdot SO_3$ = 1456 findet man Au = 2451,3, also sehr nahe 2450 (oder 196,0), welche letztere Zahl bei der Unsicherheit, welche über das Atomgewicht des Bariums besteht, ebensowohl aus Levol's Versuchen berechnet werden kann.

Jod. Die ersten Versuche zur Bestimmung des Atomgewichts des Jods von Prout, Davy, Gay-Lussac und Berzelius geben da-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XIX, p. 177. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XVII, p. 337. Schweigger's Journ. Bd. XXXIII, S. 238. — [3]) Berzelius' Jahresber. XXV, S. 41. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXX, p. 355; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 446.

Digitized by Google

für eine viel niedrigere Zahl (1053 bis 1578) als die zuletzt von Marignac ausgeführten Bestimmungen. Auch Millon[1]) versuchte dasselbe durch die Analyse von jodsaurem Kali und von jodsaurem Silberoxyd festzustellen. Er wog den beim Glühen von jodsaurem Kali hinterbleibenden Rückstand (im Mittel 77,527 Proc. betragend) woraus für KƗ 2069,8 folgt. Man hat hiernach (für K = 488,9) Ɨ = 1580,9 (oder 126,47).

Aus 100 Thln. jodsaurem Silberoxyd erhielt Millon durch Behandlung mit Jodwasserstoff im Mittel 82,95 Thle. Jodsilber, woraus AgƗ = 2919,0 sich berechnet und somit (für Ag = 1350) Ɨ = 1569,0.

Marignac[2]) hat endlich zwei Reihen von Versuchen mitgetheilt, welche übereinstimmende Resultate gaben. Er bestimmte zuerst die Menge von Jodkalium, welche zum Ausfällen einer bestimmten Menge von Silber (aus der salpetersauren Lösung) erfordert wird, und fand in fünf nahe übereinstimmenden Versuchen, dass 100 Theile Silber 153,74 Thle. Jodkalium erfordern (Maximum 153,79, Minimum 153,65). Ausgehend von Ag = 1349,0 K = 488,9 berechnet er Ɨ = 1585,0 (oder 126,80).

In der zweiten Reihe bestimmte er die Menge von Jodsilber, welche man aus einer abgewogenen Menge von Silber durch Auflösen in Salpetersäure und Fällen mit Jodkalium erhält. Im Mittel dreier Versuche fand er, dass 100 Thle. Silber 217,511 Thle. Jodsilber geben (Maximum 217,54, Minimum 217,50). Setzt man Ag = 1349,0, so findet man Ɨ = 1585,2 oder für Ag = 1350 berechnet sich Ɨ = 1586,2, welche Zahl 1587,5 (oder 127) hinlänglich nahe kommt, so dass man ebensowohl letztere annehmen kann.

Iridium. Das Atomgewicht des Iridiums wurde (1828) von Berzelius[3]) durch die Analyse des Kalium-Iridiumchlorids, KȻl + IrȻl$_2$, bestimmt. Nach schwachem Glühen in einem Strom trockenen Chlorgases wurde der Rückstand gewogen und in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht. 100 Thle. Salz verloren hierbei 29,00 Thle. Chlor.

Für Ȼl = 442,6 u. K = 489,92 also Ir = 1233,5 (oder 98,68).
Für Ȼl = 443,2 u. K = 488,85 „ Ir = 1232,1 (oder 98,57).

Da dies der einzige Versuch zur Bestimmung des Atomgewichts des Iridiums ist, so bedarf es zur Controle noch weiterer Versuche.

Kadmium. Unsere Kenntniss des Atomgewichts des Kadmiums beruhte bisher allein auf der Angabe von Stromeyer (1818), dass das Kadmiumoxyd auf 100 Thle. Metall 14,352 Thle. Sauerstoff enthalte, woraus Cd = 696,77 (= 55,74) sich berechnet.

In neuester Zeit hat v. Hauer[4]) das Atomgewicht des Metalls bestimmt, indem er das wasserfreie schwefelsaure Salz durch Erhitzen in trockenem Schwefelwasserstoffgas in Schwefelkadmium verwandelte; nach den bei neun Versuchen erhaltenen Resultaten enthalten 100 Thle. wasserfreies schwefelsaures Salz im Mittel 30,769 Sauerstoff (erhalten wurde 30,7426 bis 30,7907); darnach berechnet sich das Atomgewicht des Kadmiums im Mittel 699,992 (oder 55,999), so dass man wohl

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. IX. — [2]) Biblioth. univ. de Genève. T. XLVI, p. 367; Jahresber. v. Berzelius XXIV, S. 75. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XIII, S 435; Berzelius' Jahresber. IX, S. 115. — [4]) Sitzungsber. d. Wien. Acad. Math.-naturw. Kl. Bd. XXV, S. 118; Chem. Centralbl. 1857, S. 897.

Digitized by Google

700 (oder 56,0) als das wahre Atomgewicht des Metalls annehmen kann.

Kalium. S. bei Chlor S. 479.

Kobalt. Unsere Kenntniss von dem Atomgewicht des Kobalts beruhte seither auf einem einzigen Versuch von Rothhof [1]) und bedurfte daher der Controle. 2,692 Gramm Kobaltoxydul wurden in Chlorür verwandelt und daraus durch Silberlösung 10,299 Gramm Chlorsilber erhalten. Nimmt man Ag = 1350,0, Ꞓl = 443,75, so berechnet sich Co = 368,9 (oder 29,51).

Das Atomgewicht des Kobalts ist kürzlich von Schneider [2]) aus der Analyse des oxalsauren Kobaltoxyduls abgeleitet worden. Es wurde darin das Verhältniss zwischen dem Gehalt an Kohlenstoff und an Kobalt genau ermittelt, ersterer durch Verbrennen mit Kupferoxyd in einem langsamen Luftstrome, letzterer durch Glühen im Luft-, zuletzt im Sauerstoffstrome bis zur Entfernung allen Kohlenstoffs, worauf das Oxyd durch Wasserstoffgas reducirt wurde. In vier Versuchen wurde erhalten:

Kohlenstoff . .	13,024	13,041	13,005	13,014
Kobalt . . .	32,552	32,619	32,528	32,523,
daraus Co . .	374,9	375,2	375,2	374,9,

oder im Mittel (für C = 75,0) berechnet sich Co = 375,05, wofür man ohne bemerkliche Abweichung 375 (oder 30,0) setzen kann.

Kohlenstoff. Die genaue Kenntniss des Atomgewichts des Kohlenstoffs ist von grosser Wichtigkeit, weil in den organischen Verbindungen häufig eine sehr grosse Anzahl von Kohlenstoffatomen, selbst 100 und mehr Atome enthalten sind, wodurch schon ein geringer Fehler in dem Atomgewicht, den man bei anderen Elementen für unwesentlich halten könnte, sehr bedeutend werden kann.

Bei der Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs hat man hauptsächlich drei Methoden befolgt. Man verglich zuerst die Gewichte gleicher Volume von Kohlensäure und Sauerstoffgas, welche der Theorie zufolge gleiche Quantitäten Sauerstoff enthalten, so dass die Differenz beider Gewichte die Menge des Kohlenstoffs in der gegebenen Menge von Kohlensäure ausdrückt. Aus den Bestimmungen des specifischen Gewichtes der Kohlensäure 1,5245 und des Sauerstoffgases 1,1026 von Dulong und Berzelius (1819) berechneten sie das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 76,438 (oder 6,11), welche Zahl 20 Jahre lang unverändert beibehalten wurde (obwohl sie selbst fehlerhaft berechnet ist, statt 76,528).

Später (1841) hat Wrede auf Berzelius' Veranlassung das specifische Gewicht des Kohlensäuregases und Sauerstoffgases zu ermitteln gesucht und dabei (unter Berücksichtigung, dass die Kohlensäure dem Mariott'schen Gesetz bei gewöhnlicher Temperatur nicht genau folgt) für das Atomgewicht des Kohlenstoffs die Zahl 75,13 (bei Annahme des Rudberg'schen Ausdehnungscoëfficienten) oder (bei Annahme der Ausdehnungscoëfficienten nach Magnus und Regnault) 75,12 (oder 6,01) gefunden.

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. VIII, S. 185. — [2]) Pogg. Annal. Bd. CI, S. 387; Annal. d. Chem u. Pharm. Bd. CIV, S. 220.

Digitized by Google

Wieder andere Zahlen erhält man bei Annahme der specifischen Gewichte dieser Gase nach Regnault's, Marchand's und Anderer Bestimmungen, welche wir nicht näher anführen wollen, da die Methode überhaupt nicht genaue Resultate geben kann. Es wird nämlich bei der Berechnung vorausgesetzt, dass das Sauerstoffgas bei der Verwandlung in Kohlensäure sein Volumen nicht ändert, was niemals exact bewiesen wurde, und auch nicht allgemein genau richtig sein kann, weil Kohlensäure und Sauerstoffgas sich durch Einwirkung der Wärme verschieden ausdehnen (Regnault) und unter dem Druck der Atmosphäre oder grösserem Druck für gleiche Druckzunahme verschiedene Volumveränderung erleiden. Man muss hiernach bei der Berechnung des Atomgewichtes des Kohlenstoffs aus der Dichtigkeit dieser Gase für verschiedene Temperaturen und verschiedenen Druck wechselnde Zahlen finden.

Eine zweite Methode zur Ermittelung des Atomgewichts des Kohlenstoffs besteht in der Bestimmung der Menge von Kohlensäure, welche eine gewisse Menge von Kohlenstoff bei der Verbrennung liefert. Ohne auf die Bestimmungen von Lavoisier (1775), Guyton Morveau (1785), Clément und Desormes (1802), Allen und Pepys (1807), Saussure (1809) näher einzugehen, welche zum Theil der Wahrheit sehr nahe kamen, ohne allgemeiner angenommen zu werden, führen wir die ausgezeichneten Untersuchungen von Dumas und Stas [1]), und Erdmann und Marchand [2]) näher an, welche das jetzt allgemein angenommene Atomgewicht 75,0 (oder 6,0) ergaben.

Diese Chemiker verbrannten abgewogene Mengen von Diamant oder Graphit mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas und wogen die von Kaliapparaten aufgenommene Kohlensäure, nachdem sie vorher von einer kleinen Menge von Wasserdampf durch Chlorcalcium oder Schwefelsäure befreit worden war. Die geringe Menge der zurückbleibenden Asche wurde von dem Gewicht der angewandten Kohle abgezogen und die Menge des entstandenen Wassers gleichfalls in Rechnung gebracht.

Dumas und Stas fanden hierbei im Mittel von vierzehn Versuchen (welche zwischen 74,87 und 75,12 schwankten) das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75,005. Der wahrscheinliche Fehler der Versuchsreihe berechnet sich zu ± 0,013.

Erdmann und Marchand fanden ebenso im Mittel von neun Versuchen (die zwischen 74,84 und 75,19 schwankten) die Zahl 75,028.

Eine dritte Methode zur Bestimmung des Atomgewichtes des Kohlenstoffs haben Liebig und Redtenbacher [3]) angewendet. Sie bestimmten in einer Anzahl von Silbersalzen organischer Säuren den Gehalt an Silber durch Verbrennen der Salze, berechneten hieraus das Atomgewicht der Säuren, woraus, da das Atomgewicht des Wasserstoffs bekannt und das des Sauerstoffs zur Einheit gewählt wurde, das Atomgewicht des Kohlenstoffs sich ableiten liess. Ausgehend von Ag = 1351,6 H = 12,48, berechneten sie aus den Analysen im Mittel C = 75,854 (oder 6,06).

Da indessen das Atomgewicht des Silbers jetzt genauer bekannt

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 1, und Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 160. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIII, S. 159. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 116.

Digitized by Google

ist, so würde sich aus diesen Versuchen eine etwas verschiedene Zahl berechnen lassen.

Strecker hat aus denselben Versuchen, ohne das Atomgewicht des Silbers oder des Wasserstoffs als bekannt vorauszusetzen, das Atomgewicht des Kohlenstoffes zu 75,415 (oder 6,03) berechnet, welche Zahl der ungenügenden Anzahl der Versuche halber jedoch nur als annähernd angesehen werden darf.

Kupfer. Zur Bestimmung des Atomgewichtes dieses Metalles wurde eine gewogene Menge Kupferoxyd mit Wasserstoffgas reducirt und das hinterbleibende Kupfer gewogen.

Berzelius[1]) fand hierbei (1820) in zwei Versuchen mit auf nassem Wege bereitetem Kupferoxyd die Zahlen 395,69 und 395,51 (oder 31,65).

Erdmann und Marchand[2]) erhielten in fünf Versuchen, zu welchen das Kupferoxyd durch Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd bereitet war, die Zahlen 396,9, 396,5, 396,8, 396,2, im Mittel 396,6 (oder 31,73).

Da die Versuche von Erdmann und Marchand mit äusserster Sorgfalt angestellt wurden, so mag ihre Zahl als die wahrscheinlichste betrachtet werden.

Lanthan. Marignac[3]) allein scheint didymfreies Lanthan zur Bestimmung des Atomgewichtes verwendet zu haben. Er wandte schwefelsaures Lanthanoxydul an und ermittelte die Menge einer titrirten Chlorbariumlösung, welche zum Ausfällen der Schwefelsäure nöthig war. In acht Versuchen fand er sonach das Atomgewicht des Lanthans zwischen 582,5 und 591,0, und indem er die am meisten abweichenden Versuche ausschloss, berechnete er als Mittelzahl 588,3 (oder 47,06).

Zur Controle stellte Marignac noch folgenden Versuch an. Eine abgewogene Menge schwefelsaures Lanthanoxydul wurde mit etwas mehr Chlorbarium, als der Rechnung nach erforderlich, in Lösungen vermischt, und die im Filtrat befindliche Menge von Barium durch Schwefelsäure gefällt und gewogen. Durch Abziehen der entsprechenden Menge von Chlorbarium ergab sich die Menge des von dem schwefelsauren Lanthanoxydul gefällten Bariums und somit das Atomgewicht des schwefelsauren Lanthanoxyduls. In zwei Versuchen fand Marignac für das Atomgewicht des Lanthans die Zahlen 587,4 und 588,3, und er nahm im Mittel La = 588 (oder 47,04) an.

Später[4]) (1853) hat Marignac eine Fehlerquelle in diesen Bestimmungen nachgewiesen, indem der schwefelsaure Baryt unzersetztes schwefelsaures Lanthanoxydul mitreisst, und er giebt an, dass nach anderen Versuchen, welche er nicht näher beschreibt, das Atomgewicht des Lanthans dem des Cers gleich, nahezu 575 (oder 46,0) sei.

Lithium. Die ersten Versuche zur Bestimmung des Atomgewichtes dieses Metalles von Arfvedson, Vauquelin, C. G. Gmelin und Kralovansky wurden mit natronhaltigen Salzen angestellt und gaben daher viel zu hohe Zahlen (118 bis 128). Hermann[5]), Ber-

[1]) Pogg. Annal. Bd. VIII, S. 182. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 385. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVII, p. 223 u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 306. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII, p. 148. — [5]) Pogg. Annal. Bd. XV, S. 180.

Digitized by Google

zelius[1]) und Hagen[2]) stellten durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak natronfreies kohlensaures Lithion dar, welches sie in schwefelsaures Salz verwandelten und hierauf durch Fällen mit Barytlösung analysirten. Auf diese Weise fanden Hermann 76,10, Berzelius 81,87, Hagen 81,57 für das Atomgewicht des Lithiums.

Da jeder der drei Chemiker nur einen einzigen Versuch und obendrein mit geringen Mengen von Substanz angestellt hat (höchstens 1 Grm. Substanz), so bedarf es weiterer Versuche zur genaueren Bestimmung des Atomgewichtes. Für S = 200 und Ba = 857,0 berechnet es sich aus Berzelius' Versuch = 82,85, also nahezu 82,5 (oder 6,5).

Neuerdings hat Mallet[3]) das Atomgewicht des Lithiums aus der Analyse des Chlorlithiums abgeleitet. In zwei mit 7 bis 8 Grm. Chlorlithium angestellten Versuchen wurde aus der Menge des erhaltenen Chlorsilbers die Menge des Chlors und Lithiums ermittelt. Mallet berechnet aus diesen Versuchen Li = 86,93 und 86,96, im Mittel 86,96 (oder 6,96).

Da übrigens das Chlorlithium nur durch Auflösen in Aetherweingeist von anderen alkalischen Chlormetallen gereinigt war, so bleibt es zweifelhaft, ob etwas Chlornatrium oder Chlorkalium beigemengt war, wodurch das Atomgewicht zu hoch ausfallen müsste.

Mallet hat in einem dritten Versuche das Chlorlithium aus kohlensaurem Lithion dargestellt, welches durch Ausfällen mit kohlensaurem Ammoniak dargestellt war. 3,9942 Grm. Chlorlithium bedurften 10,1702 Grm. Silber (in Lösung) zur Ausfällung des Chlors. Hieraus berechnet sich Li (für Ag = 1350 und Cl = 443,75) = 86,45 (oder 6,92).

Wir müssen es vorläufig dahin gestellt sein lassen, ob diese Zahl der Wahrheit näher liegt als die Zahl von Berzelius.

Troost[4]) hat kürzlich angegeben, dass das Chlorlithium, beim Glühen an der Luft Chlor verliert, weshalb Mallet das Atomgewicht zu hoch finden musste. Seine eigenen Versuche, die nicht speciell mitgetheilt sind, sollen das Atomgewicht 82,5 (oder 6,6) ergeben haben.

Magnesium. Lange Zeit wurde das Atomgewicht des Magnesiums zu 158,3 angenommen, welche Zahl Berzelius[5]) dadurch bestimmt hatte, dass er eine gewisse Menge geglühter Magnesia in schwefelsaure Magnesia verwandelte und sie nach dem Glühen wog. 100 Thle. Magnesia gaben 293,985 Thle. schwefelsaurer Magnesia, wonach Mg = 157,8 (oder 12,62).

Gay-Lussac[6]) fand 1819 durch Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes in der krystallisirten schwefelsauren Magnesia das Atomgewicht des Magnesiums 147,6 im Mittel zweier Versuche (wenn S = 200 und Ba = 856,8). Scheerer[7]) (1846) nach derselben Weise aber bei Anwendung von geglühter schwefelsaurer Magnesia 152,2, Svanberg[8]) und Nordenfeldt durch die Analyse von krystallisirter oxalsaurer

[1]) Pogg. Annal. Bd. XVII, S. 379. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XLVIII, S. 361. — [3]) Sillim, Amer. Journ. Bd. XXII, S. 349 und Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 370. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3] T. LI, p. 108. — [5]) Berzelius' Lehrb., 5te Aufl., Bd. III, S. 227. — [6]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XIII, p. 308. — [7]) Pogg. Annal. Bd. LXIX, S. 535; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 220. — [8]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 474.

Digitized by Google

Magnesia (für C = 75 und H = 12,5) die Zahl 154,3, Bahr[1]) nach derselben Weise wie früher Berzelius, wozu jedoch die Magnesia aus einem Meteorstein verwendet wurde (!) 154,8.

Mit der grössten Umsicht und Sorgfalt wurde das Atomgewicht durch Scheerer[2]) und Marchand (1850) bestimmt. Sie analysirten natürliche kohlensaure Magnesia (Magnesit), welche nur 0,009 bis 0,05 fremde Bestandtheile enthielt (die in Rechnung gebracht wurden). Das feingepulverte Mineral wurde bei 200° bis 300° C. getrocknet, die hierbei entweichende Spur von Kohlensäure bestimmt, der Rückstand gewogen und durch Glühen in Magnesia verwandelt, deren Gewicht bestimmt wurde. Der geglühte Rückstand enthält indessen noch eine kleine Menge von Kohlensäure, welche gleichfalls noch bestimmt wurde. In elf Versuchen (wobei jedesmal 4 bis 30 Grm. Mineral verwendet wurden) fanden Marchand und Scheerer das Atomgewicht des Magnesiums zwischen 149,8 und 150,6, im Mittel 150,3 (oder 12,02).

Man kann hiernach ohne bemerklichen Fehler Mg = 150 (oder 12,0) setzen.

Mangan. Die ersten Atomgewichtsbestimmungen dieses Metalles von Berzelius[3]) führten zu der Zahl 355,8 (oder 28,46). Berzelius hatte hierbei 0,5075 metallisches Mangan in Salpetersäure gelöst und den beim Eindampfen erhaltenen Rückstand schwach geglüht und gewogen. Das Atomgewicht wurde unter der Voraussetzung berechnet, dass der Rückstand (0,7225 Grm. an Gewicht) nach der Formel Mn_2O_3 zusammengesetzt sei.

I. Davy[4]) analysirte (1812) das Manganchlorür durch Fällen mit Silberlösung; aus seinem Resultat berechnet sich die Zahl 369,9 (oder 29,59).

Forchhammer[5]) versuchte (1821) durch die Analyse von schwefelsaurem Manganoxydul das Atomgewicht zu bestimmen. Aus seinen Analysen berechnet sich etwa die Zahl 321 (oder 25,7).

Arfvedson[6]) kam wieder auf das Manganchlorür zurück, welches er mit Silberlösung fällte. Aus seinen Angaben berechnet sich Mn = 350 (= 28,0), also gleich dem des Eisens.

Turner[7]) (1818) wandte zur Bestimmung des Atomgewichtes sowohl das schwefelsaure Salz, als auch die Chlorverbindung an. Er bestimmte die Menge des schwefelsauren Salzes, welche man aus einer abgewogenen Menge von Manganoxydul durch Behandlung mit Schwefelsäure erhält. 100 Thle. MnO gaben hierbei 211,2 Thle. $MnO.SO_3$. Hiernach berechnet sich Mn = 349,5 (oder 27,96). Eine hiervon ziemlich verschiedene Zahl erhielt er durch die Analyse von Manganchlorür, das im Chlorwasserstoffstrom getrocknet worden war und mit Silberlösung gefällt wurde. Aus dem Resultat des Versuches berechnet sich Mn = 343,4 (oder 27,47).

Endlich hat Berzelius[8]) (1830) nach derselben Methode zwei Versuche angestellt; aus dem Mittel derselben berechnet er die Zahl

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 310. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S 385; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 219. — [3]) Berzelius' Jahresber. IX, S. 135. — [4]) Philos. Transact. T. CII, p. 181. — [5]) Thomson's Annal. of Philos. T. I, p. 54. — [6]) Schweigger's Journ. Bd. XLII, p. 202. — [7]) Philos. Magaz. [2.] T. IV, p. 22; Pogg. Annal. Bd. XIV, S. 211. — [8]) Pogg. Annal. Bd. XVIII, S. 74.

Digitized by Google

345,9, oder für Ag = 1350 und Cl = 443,75 findet man Mn = 344,5 (oder 27,56).

v. Hauer[1]) hat das Atomgewicht des Mangans ähnlich wie beim Kadmium bestimmt durch Umwandlung des wasserfreien schwefelsauren Oxydulsalzes in Mangansulfür; der Gehalt des Sulfats an Sauerstoff ist darnach im Mittel aus neun Versuchen 42,390 Proc. (gefunden von 42,351 bis 42,428), und darnach ist das Atomgewicht im Mittel 343,632; man kann darnach wohl die Zahl 343,75 (oder 27,5) als das Atomgewicht des Metalls annehmen, so dass Mangan und Eisen ein nahezu gleiches, aber nicht dasselbe Atomgewicht haben.

Molybdän. Berzelius versuchte zuerst[2]) (1818) das Atomgewicht des Molybdäns dadurch zu bestimmen, dass er das Gewicht des molybdänsauren Bleioxyds ermittelte, welches aus einer abgewogenen Menge von salpetersaurem Bleioxyd durch Ausfällen mit neutralem molybdänsaurem Ammoniak erhalten wird. 10 Grm. salpetersaures Bleioxyd gaben 11,068 Grm. molybdänsaures Bleioxyd, woraus Berzelius für das Atomgewicht des Molybdäns die Zahl 601,56, bald darauf aber bei Wiederholung desselben Versuches die Zahl 598,55 erhielt[3]).

Svanberg und Struve[4]) haben sich (1848) ausführlich mit dieser Bestimmung beschäftigt. Nachdem sie die Reduction der Molybdänsäure im Wasserstoffgas, mit Schwefelwasserstoffgas, sowie mehrere andere Verwandlungen zur genauen Ermittelung des Atomgewichtes als unbrauchbar gefunden hatten, blieben sie bei der Ueberführung von Schwefelmolybdän, MoS_2, in Molybdänsäure stehen. Sie ermittelten die beim Rösten stattfindende Gewichtsabnahme, woraus das Atomgewicht des Molybdäns sich berechnen lässt, wenn das Atomgewicht des Schwefels bekannt ist. Setzt man S = 200 und die Gewichtsabnahme von 100 Thln. Schwefelmolybdän beim Rösten gleich a, so ist das Atomgewicht $= \frac{100}{a} \cdot (400-300) - 400$.

In zehn Versuchen mit künstlich dargestelltem Schwefelmolybdän fanden sie die Gewichtsabnahme beim Rösten zwischen 9,929 und 10,356 Proc., und indem sie die am meisten von den übrigen abweichenden drei Versuche ausschliessen, im Mittel 10,2477 Proc., woraus Mo = 575,83 (oder 46,07) folgt.

Zu dieser Bestimmung kann man bemerken, dass der Fehler in dem zur Berechnung angewandten Atomgewicht des Schwefels nahezu 20mal vergrössert in dem Atomgewicht des Molybdäns auftritt, so wie dass die einzelnen Versuche nicht genau genug mit einander übereinstimmen (indem die aus den einzelnen Versuchen berechneten Atomgewichte zwischen 505,5 und 607,2 schwanken), so dass also das Mittel der Versuche kein sehr grosses Vertrauen verdient.

Berlin[5]) hat später (1850) das Salz $2NH_4O . 5MoO_3 + 3HO$, analysirt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde eine abge-

---

[1]) Bericht, d. Wien. Acad. Math.-naturw. Kl. Bd. XXV, S. 124; Chem. Centralbl. 1857, S. 881. — [2]) Schweigger's Jahrb. Bd. XXII, S. 51. — [3]) Schweigger's Jahrb. Bd. XXIII, S. 186. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 257; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 209. — [5]) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. XLIX, S. 444; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 272.

Digitized by Google

wogene Menge desselben mit Salpetersäure befeuchtet im Platintieg erhitzt und die zurückbleibende Molybdänsäure gewogen. In vi Versuchen erhielt Berlin zwischen 81,555 und 81,612, im Mitt 81,581 Proc. Molybdänsäure, woraus er (für N = 175 und H = 12, Mo = 574,95 (oder 45,99) berechnet. Diese Versuche geben ei zeln berechnet Mo zwischen 573,25 und 576,57, zeigen also nicht d grossen Abweichungen wie die obigen.

Wir können sonach 575 (oder 46,0) als eine dem wahren Ato gewicht des Molybdäns sehr nahe kommende Zahl annehmen.

Ganz kürzlich hat Dumas[1]) mitgetheilt, dass er in drei Vers chen, deren Details noch nicht veröffentlicht sind, durch Reduction d Molybdänsäure mit Wasserstoffgas, Zahlen erhalten habe, welche dem Atomgewicht Mo = 600 (oder 48) führten.

Natrium. Berzelius hat wiederholt das Atomgewicht des N triums zu bestimmen versucht. Zuerst bestimmte er die Menge v Chlornatrium, welche man aus einer bestimmten Menge von N trium (als Amalgam gewogen) durch Behandlung mit Salzsäu erhält, und berechnete dabei das Atomgewicht 261,9. Er analysir ferner das schwefelsaure Natron und Chlornatrium, ersteres durch Fä len mit Barytsalzen, letzteres mit Silberlösung. Berzelius schenk namentlich der letzten Bestimmung Vertrauen und berechnete nach il das Atomgewicht 288,95, sowie später nach einem anderen Atomg wicht des Silbers und Chlors die Zahl 290,9.

Eine sehr gediegene Arbeit Penny's[2]) zur Bestimmung des Aton gewichtes des Natriums erschien 1839. Er bestimmte zuerst die Meng von Chlornatrium, welche bei der Zersetzung von chlorsaurem Natro mit Salzsäure erhalten wird. 100 Thle. chlorsaures Natron gaben i vier Versuchen 54,92 bis 54,95, im Mittel 54,93 Thle. Chlornatrium.

In einer zweiten Versuchsreihe ermittelte Penny die Menge vo Chlornatrium, welche aus einer bestimmten Quantität salpetersaure Natrons durch Eindampfen mit Salzsäure erhalten wird.

100 Thle. $NaO . NO_5$ gaben 68,767 bis 68,780, im Mittel vo sechs Versuchen 68,771 NaCl.

In einer dritten Versuchsreihe bestimmte er endlich die Meng von salpetersaurem Natron, die man aus einer abgewogenen Menge vo Chlornatrium durch Eindampfen mit Salpetersäure erhält. In siebe Versuchen gaben 100 Thle. NaCl 145,408 bis 145,424, im Mittel 145,41 Thle. $NaO . NO_5$. Aus diesen Resultaten berechnen sich die Atom gewichte:

NaCl = 731,25
$NaO . NO_5$ = 1063,33, und hieraus für:
Cl = 443,75 wird Na = 287,5 (oder 23,0) und N = 175,8
Cl = 443,2 „ Na = 288,05 (oder 23,04) „ N = 175,2

Einige Jahre später theilte Pelouze[3]) einige Versuche zur Be stimmung des Atomgewichtes mit. Er löste theils Steinsalz, theils künst lich dargestelltes Chlornatrium auf und bestimmte, wie viel davon zu Ausfällung einer bestimmten Menge von Silber, das in Salpetersäur

[1]) L'Institut 1857, p. 281. — [2]) Philos. Transact., T. CXXIX, p. 13.
[3]) Compt. rend. T. XX, p. 1047; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 20

gelöst war, erfordert wurde. Er fand in drei Versuchen, dass 100 Thle. Silber äquivalent waren 54,150; 54,139; 54,125 Thln. Chlornatrium. Für Ag = 1349,0 und Ɛl = 443,2 berechnet sich hieraus Na = 287,2 (oder 22,98). Für Ag = 1350 und Ɛl = 443,75, wird Na 287,1 (oder 22,97). Man kann hiernach die Zahl 287,5 (oder 23,0) für das Atomgewicht des Natriums annehmen.

Nickel. Unsere Kenntniss des Atomgewichtes des Nickels beruhte bis vor Kurzem auf einer einzigen Bestimmung Rothoff's[1]), welcher eine abgewogene Menge Nickeloxydul 1,88 Grm. in Chlornickel verwandelte und darin den Chlorgehalt durch Silber bestimmte (7,182 Grm. Chlorsilber). Hieraus berechnet sich für Ag = 1350 und Ɛl = 443,75, Ni = 369,2, eine Zahl, für deren Genauigkeit keine Beweise vorliegen. Nach Versuchen von Erdmann[2]) und Marchand, die nicht specieller beschrieben sind, wurde aus der Analyse des Nickeloxyduls das Atomgewicht zwischen 365,9 und 367,2 gefunden; der genaueste Versuch ergab die kleinste Zahl. Schneider hat nach demselben Verfahren wie das Atomgewicht des Kobalts (s. S. 488) auch das des Nickels bestimmt. In vier Analysen des oxalsauren Nickeloxyduls fand er in 100 Theilen des Salzes das Verhältniss:

Kohlenstoff . .	12,055	12,022	12,004	12,016
Nickel . . .	29,107	29,082	29,066	29,082,
daraus Ni .	362,18	362,85	363,20	363,04,

oder im Mittel (für C = 75,0) berechnet sich Ni = 362,81, wofür man ohne bedeutende Abweichung 362,5 (oder 29,0) annehmen kann.

Niobium. Man kennt die Zusammensetzung der Niobverbindungen noch nicht.

Osmium. Das Atomgewicht dieses Metalls wurde von Berzelius ähnlich wie das des Platins und Palladiums durch die Analyse des Doppelsalzes $Os\,Ɛl_2 + K\,Ɛl$ ermittelt. 1,3165 Grm. desselben verloren beim Erhitzen im Wasserstoffstrom 0,3805 Grm. Chlor, und der Rückstand gab nach dem Behandeln mit Wasser beim Eindampfen 0,401 Grm. Chlorkalium. Berzelius[3]) berechnet hiernach für K = 488,9 und Ɛl = 443,2, Os = 1242,624, Rücker hat hierin einen Druckfehler nachgewiesen und berechnet selbst Os = 1243,624 (oder 99,49). Für KƐl = 931,25 berechnet sich aus dem Verhältniss des Osmiums zu Chlorkalium = 1242,5 (oder 99,4).

Andere Zahlen erhält man aber, wenn man die Menge des Doppelsalzes mit dem gefundenen Chlorkalium oder dem Gewichtsverlust im Wasserstoffstrom vergleicht; in ersterem Falle nämlich Os = 1238,7, im zweiten Os = 1252,0 (oder 100,16). Letztere Zahl möchte wohl der Wahrheit am nächsten kommen, vorausgesetzt, dass das Salz $Os\,Ɛl_2 + K\,Ɛl$ sich ohne Zersetzung trocknen lässt.

Fremy[4]) hat 1844 aus Versuchen mit Osmiumsäure, deren Details nicht veröffentlicht wurden, das Atomgewicht des Osmiums zu 1247,8 (oder 99,82) berechnet.

Die Zahl 1250 (oder 100,0) kann vorläufig so gut wie jede der anderen angenommen werden.

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. VIII, S. 184. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 76. — [3]) Lehrb., 5te Aufl., Bd. III, S. 1213. — [4]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XII, p. 361; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 407.

Digitized by

Palladium. Mit Uebergehung der ersten quantitativen Bestimmungen von Vauquelin und Thomson führen wir nur an, dass Berzelius zuerst[1]) (1813) das Atomgewicht durch Bestimmung der Schwefelmenge, welche das Palladium beim Glühen zurückzuhalten vermag, sowie durch die Menge des Quecksilbers, welche eine bestimmte Menge von Palladium aus der Chlorverbindung abscheidet, zu ermitteln versuchte. Das daraus abgeleitete Atomgewicht war 711,4 und 703,8.

Später[2]) (1828) bestimmte Berzelius das Atomgewicht auf ähnliche Weise, wie bei dem Iridium beschrieben, nämlich durch Reduction des Salzes $Pd\mathrm{Cl} + K\mathrm{Cl}$ im Wasserstoffstrom. Da das Salz sich nicht unzersetzt trocknen liess, so wurde das Gemenge von Chlorkalium und Palladium gewogen, sowie die Menge des beim Ausziehen mit Wasser hinterbleibenden Rückstandes. Auf 0,575 Grm. Palladium gab der Versuch 0,809 Grm. Chlorkalium, und auf 0,851 Grm. Palladium 1,192 Grm. Chlorkalium. Aus dem ersten Versuch berechnet sich Pd = 664,6, aus dem zweiten 665,8. Nimmt man $K\mathrm{Cl}$ 931,25, so findet man Pd = 663,4 und 664,8, im Mittel 664,1 (oder 53,13), oder nahezu 662,5 (= 53,0).

Phosphor. Die erste annähernd richtige Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes rührt von Berzelius[3]) her. Er bestimmte (1816) die Menge von Silber, welche durch eine abgewogene Menge von Phosphor aus einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd beim Kochen gefällt wird; zugleich bestimmte er die Menge von Gold, welche Phosphor aus Goldchlorid niederschlägt. Er fand hierbei, dass 0,8115 Grm. Phosphor 13,98 Grm. Silber ausfällen; ferner erhielt er durch 0,829 Grm. Phosphor 8,714 Grm. Gold und durch 0,754 Grm. Phosphor 7,93 Grm. Gold.

Für Au = 2450 berechnet sich aus dem Mittel der beiden letzten Versuche $P = \frac{1,583 . 2450 . 5}{16,644 . 3} = 388,4$ (oder 31,04),

und aus dem ersten Versuch $P = \frac{0,8115 . 1350 . 5}{13,98} = 391,8$ (oder 31,34).

Ziemlich abweichend hiervon ist das Resultat von Pelouze's[4]) Versuchen (1847). Er versuchte die Menge von Phosphorchlorür, $P\mathrm{Cl}_3$, zu bestimmen, welche zur vollständigen Ausfällung einer bestimmten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die mit Salpetersäure angesäuert war, erfordert wurde. Er fand, dass 100 Thle. Silber durch 42,74 Thle. Phosphorchlorür ausgefällt werden, und berechnete hiernach P = 400,3 (oder 32,0).

Mit Uebergehung der Versuche von Jacquelain[5]), welche wenig Vertrauen verdienen, gehen wir zu den letzten und entscheidensten Versuchen Schrötter's[6]) (1853) über. Schrötter verbrannte abgewogene Mengen von amorphem Phosphor in einem Strom trockenen Sauer-

[1]) Schweigger's, Journ. Bd. VII, S. 43. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XIII, S. 435.
[3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] Vol. II; Schweigger's, Journ. Bd. XXIII.
[4]) Compt. rend. T. XX, p. 1047. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV.
[6]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 435.

Digitized by Google

stoffgases, wobei der Apparat so eingerichtet war, dass keine Phosphorsäure verloren gehen konnte.

Auf 100 Thle. Phosphor erhielt Schrötter in zehn Versuchen 229,30 bis 228,78 Thle. Phosphorsäure, und im Mittel berechnet sich aus den Versuchen: P = 387,8 also sehr nahe 387,5 (oder 31,0).

Mit dieser Zahl stimmen Berzelius' frühere Versuche mit Goldlösung gut überein.

Platin. Das Atomgewicht dieses Metalles wurde zuerst durch Berzelius (1813), Vauquelin (1817), E. Davy (1817) und Andere zu bestimmen versucht, doch waren die Methoden sehr unvollkommen.

Die erste genauere Bestimmung wurde (1826) durch Berzelius[1]) ausgeführt. 6,981 Grm. Kaliumplatinchlorid verloren beim Glühen im Wasserstoffstrom 2,024 Grm. Chlor und hinterliessen nach dem Auswaschen des Chlorkaliums 2,822 Grm. Platin. Aus diesen Angaben lässt sich das Atomgewicht des Platins auf dreierlei Weisen berechnen; nämlich durch Vergleichung des ursprünglichen Salzes mit dem Chlorgehalt des Chlorplatins $\frac{6,981 \times 443,75 \times 2}{2,024} - (931,25 + 887,5)$ $= 1242,40$ (oder 99,4); oder durch Vergleichung des Chlors mit dem Platin $\frac{2,822}{2,024} \cdot 443,75 \times 2 = 1237,4$ (99,0); oder drittens durch Vergleichung des Chlorkaliums mit dem Platin $\frac{2,822}{2,135} \cdot 931,25 = 1230,9$ (oder 98,5).

Auch Andrews[2]) hat das Kaliumplatinchlorid analysirt. Er zersetzte es nach dem Trocknen bei 150° C. mit Zink und Wasser und wog das hinterbleibende Platin, nach dem Auswaschen mit Essigsäure und zuletzt mit Salpetersäure. Die speciellen Zahlen finden sich nicht angegeben; als Resultate werden angeführt, dass drei Versuche Pt = 98,93, 98,84 und 99,06, im Mittel 98,94 (für H = 1) gaben, woraus also für O = 100 Pt = 1236,75 sich berechnet. Diese Zahl stimmt mit einer der oben aus Berzelius' Versuchen berechneten Zahlen nahe überein, und man kann daher ohne bemerklichen Fehler Pt = 1237,5 (oder 99,0) annehmen.

Quecksilber. Lange Zeit wurde das Atomgewicht des Quecksilbers zu 1265,8 (oder 101,26) angenommen. Diese Zahl hatte Sefström[3]) (1812) aus der Analyse des Quecksilberoxyds abgeleitet, worin er auf 100 Thle. Metall 7,89, 7,90, 7,97 Thle. Sauerstoff gefunden und den mittleren Versuch als den genauesten der Rechnung zu Grunde gelegt hatte.

Zwar hatte Turner[4]) schon 1835 aus der Analyse des Quecksilberoxyds in zwei Versuchen Hg 1254,8 und 1249,8 (wenn die Formel für das Quecksilberoxyd HgO ist) gefunden, doch wurden seine Resultate nicht weiter beachtet. Auch die Analyse des Quecksilberchlorids, wobei das Quecksilber durch Zinnchlorür ausgefällt und nach dem Trocknen im Vacuum gewogen wurde, gab für Cl = 443,75 berechnet Hg = 1249,8 und 1250,0 (= 100,0).

---

[1]) Lehrb., 5. Aufl. Bd. III, S. 1213. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 255. — [3]) Schweigger's Journ. Bd. XXII, S. 328. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIII, S. 14.

Digitized by Google

Entscheidend waren die Versuche von Erdmann[1]) und Marchan (1844). Sie zersetzten sorgfältig dargestelltes und getrocknetes Queck silberoxyd durch Glühen in einem Strome trockner Kohlensäure, nal men den freiwerdenden Sauerstoff (der sonst sich zum Theil wieder m dem Quecksilber vereinigt) durch glühende Kohle und Kupfer weg und sammelten das überdestillirende Quecksilber auf, wobei das en weichende Gas zuletzt durch eine Goldblättchen enthaltende Röhre vo Quecksilberdampf befreit wurde. In fünf Versuchen, worin jedesma zwischen 44 und 118 Grm. Quecksilberoxyd zersetzt wurde, fanden si darin 92,594 bis 92,604 Proc., im Mittel 92,597 Proc. Quecksilbe Das Atomgewicht des Quecksilbers berechnet sich hieraus 1250,9 (od 100,07) (in den einzelnen Versuchen zwischen 1250,3 und 1252,1 Gewöhnlich setzt man Hg = 1250 (oder 100,0).

Der Dampfdichte des Quecksilbers zufolge sollte man als einfach Atom des Quecksilbers die Hälfte $\frac{1250}{2} = 625$ annehmen und da Quecksilberoxyd HgO, das Quecksilberoxydul Hg_2O schreiben, wori Hg = 1250 Gewichtstheile ausdrückt.

Rhodium. Wir übergehen die ersten Versuche von Berzelius[2]) zur Bestimmung des Atomgewichtes des Rhodiums, sowie die vo Thomson[3]), und führen nur die letzten (1828) jetzt noch geltende Resultate von Berzelius an. Er[4]) wandte dieselbe Methode an, wi bei der Gewichtsbestimmung des Platins, Palladiums, Osmiums u. a.

3,146 Grm. Kaliumrhodiumchlorid verloren beim Glühen im Was serstoffstrome 0,930 Chlor und hinterliessen ein Gemenge von 0,91 Rhodium und 1,304 Chlorkalium.

Hiernach enthält das Chlorrhodium $1\frac{1}{2}$mal soviel Chlor als da Chlorkalium, und seine Formel ist mithin $Rh_2Cl_3 + 2KCl$. Unte dieser Voraussetzung berechnet Berzelius aus obigem Versuch Rh = 651,96 (oder 52,16).

Ein zweiter Versuch wurde in derselben Weise angestellt: 1, Grm. Salz verloren 0,335 Grm. Chlor und gaben 0,358 Grm. Rhodium mithin 0,515 Grm. Chlorkalium.

Beide Versuche lassen, wie bei Platin angegeben, verschieden Berechnungen zu. Vergleicht man die Menge des Rhodiums mit de des Chlorkaliums, so ergiebt der zweite Versuch (für KCl = 931,25 $Rh = \frac{0,358}{0,515} \cdot 931,25 = 647,4$ und der erste Versuch 651,3; das Mitte beider 649,35, kommt der Zahl 650 (oder 52,0), so nahe, dass letz tere so gut wie diese gewählt werden kann.

Ruthenium. Dieses Metall ist bis jetzt allein von Claus[5]) un tersucht worden. Aus der Analyse des Kaliumrutheniumchlorids leite er die Formel $2KCl + Ru_2Cl_3$ ab und berechnet hiernach Ru = 651,387 (oder 52,11). Diese Zahl kommt dem Atomgewicht des Rho diums so nahe, dass man beide einander gleich setzen kann.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 385; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd LII S. 216. — [2]) Schweigger's Journ. 1818. Bd. XXII, S. 317. — [3]) Schweigger's Journ. 1826. Bd. XLVII, S. 6. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XIII, S. 435. — [5]) Bulletin de St. Peterb. 1845. Nro. 68; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 178. 420; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 257.

Digitized by Google

Hiervon weicht jedoch das Atomgewicht des Rutheniums bedeutend ab, welches man aus anderen Bestimmungen von Claus ableiten kann:

1,704 Grm. $2 K Cl + Ru_2 Cl_3$ gaben 1,364 Ag Cl, berechnet Ru = 718 (oder 57,44).

1,654 Grm. $2 K Cl + Ru_2 Cl_3$ „ 1,268 Ag Cl, „ Ru = 711,6 (oder 56,93).

Es bleibt daher noch eine grosse Unsicherheit über das wahre Atomgewicht. Vorläufig kann man das Atomgewicht 650 (oder 52) annehmen.

Sauerstoff. Bei den vorliegenden Berechnungen haben wir denselben zur Grundlage gewählt und = 100 (oder 8) gesetzt.

Schwefel. Zur Bestimmung des Atomgewichtes wurde eine grosse Anzahl von Untersuchungen angestellt. Bei den ersten [1]) Bestimmungen ging Berzelius von dem Schwefelblei oder metallischen Blei aus, welche er in schwefelsaures Bleioxyd verwandelte und die Gewichtszunahme ermittelte. 100 Thle. Schwefelblei gaben 126,5 und 126,4 Thle. schwefelsaures Bleioxyd. Das Atomgewicht des Schwefelbleies ist hiernach $PbS = \frac{100}{26,45} \cdot 400 = 1512,3$, und wenn Pb = 1294,1 wird S = 218,2. Ferner gaben 100 Grm. Bleioxyd mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt und geglüht 135,71 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, woraus für Pb = 1294,1 S = 197,8 sich berechnet.

Berzelius leitete aus seinen Versuchen S = 204,19 (oder 16,33) ab.

Wir übergehen die übrigen Versuche Berzelius' mit kohlensaurem Blei, schwefligsaurem Blei, sowie die Synthese des Schwefelbleies (im Jahre 1810) und führen nur die Versuche [2]) von 1818 an, in welchen er die Menge von schwefelsaurem Bleioxyd bestimmte, welche aus einer abgewogenen Menge von Blei durch Eintrocknen mit Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten wird. 100 Thle. Blei lieferten 146,380 bis 146,458, im Mittel 146,419 schwefelsaures Bleioxyd, woraus für Pb = 1294,1, S = 201,2 (oder 16,09) sich berechnet.

Bei ihren Versuchen mit isländischem Kalkspath (1842) bestimmten Erdmann und Marchand [3]) auch die Menge des schwefelsauren Kalks, welche man aus einem bestimmten Gewicht Kalkspath durch Behandlung mit Schwefelsäure erhält; aus 100 Thln. Kalkspath erhielten sie 136,02 bis 136,07, im Mittel 136,05 Thle. schwefelsauren Kalk. Für C = 75,0, Ca = 250 berechnet sich hieraus S = 200,3 (oder 16,02).

Später (1844) haben Erdmann und Marchand [4]) einen anderen Weg eingeschlagen; sie analysirten nämlich Zinnober, der aus reinem käuflichem Product durch wiederholte Sublimation vollkommen rein erhalten wurde. Das reine Schwefelquecksilber wurde in einem Strome von Wasserstoffgas reducirt und dabei derselbe Apparat angewendet, dessen sie sich zur Analyse des Quecksilberoxyds bedient hatten. Sie erhielten aus 100 Thln. Schwefelquecksilber (auf den leeren Raum re-

[1]) Gilbert's Annal. Bd. XXXVII (1811). — [2]) Schweigger's Journ. Bd. XXIII; Berzelius' Lehrb. Bd. V, S. 1187. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 472. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 396.

Digitized by Google

ducirt) in vier Versuchen 86,205 bis 86,222, im Mittel 86,211 Gr Quecksilber.

Für Hg = 1250 berechnet sich S = 199,93, oder für Hg = 1250,9 wird S = 200,03.

Berzelius[1]) hat hierauf (1845) eine andere Methode zur Bestimmung des Atomgewichtes des Schwefels angewendet; er bestimmte nämlich die Menge des Schwefelsilbers, welche man aus einer gegebenen Menge von Chlorsilber durch Behandlung mit trockenem Schwefelwasserstoffgas erhält. In vier Versuchen fand er für Ag = 1349,7 und Cl = 443,28, S = 200,6 bis 201,1, im Mittel 200,7.

Auch Svanberg und Struve[2]) stellten einen einzelnen Versuch nach letzter Methode an. Aus 5,5967 Grm. Chlorsilber erhielten sie 4,8345 Grm. Schwefelsilber, woraus sie S = 200,7 berechnen. Da indessen noch etwas unverändertes Chlorsilber vorhanden war, so würde man durch völlige Verwandlung in Schwefelsilber eine noch kleinere Atomzahl gefunden haben.

Struve[3]) hat endlich (1852) schwefelsaures Silberoxyd analysirt und daraus das Atomgewicht des Schwefels berechnet. Er reducirte dasselbe durch Erhitzen in einem Strom von Wasserstoffgas und wog das hinterbleibende Silber. Für Ag = 108 berechnet er aus sechs Versuchen S = 15,970 bis 16,043, im Mittel 16,001, oder für O = 100 wird S = 200,01.

Berzelius', Erdmann's und Marchand's, Svanberg's und Struve's Bestimmungen zeigen übereinstimmend, dass das Atomgewicht des Schwefels so nahe 200 (oder 16,0) kommt, dass diese Zahl ohne bemerklichen Fehler bei allen Berechnungen angewendet werden kann und es ist sogar wahrscheinlich, dass das Atomgewicht des Schwefels genau doppelt so gross ist als das des Sauerstoffes.

Selen. Die erste Bestimmung von Berzelius[4]) bestand in der Verwandlung von Selen in Chlorselen durch Ueberleiten von Chlorgas. 1 Grm. Selen gab hierbei 1,79 Grm. Chlorselen. Für Cl = 442,6 berechnet sich hieraus Se = 494,58. Für Cl = 443,75 wird Se = 495,8. Nach dem Auflösen in Wasser und Ausfällen mit salpetersaurem Silberoxyd in saurer Lösung erhielt Berzelius ferner 7,2285 Grm. Chlorsilber. Ferner gaben 0,937 Grm. der Chlorverbindung 2,43 Grm. geschmolzenes Chlorsilber. Für Cl = 443,75 und Ag = 1350 berechnet sich aus dem ersten Versuche Se = 496,8 (oder 39,74) und aus dem zweiten Se = 495,8 (oder 39,66).

Berzelius analysirte endlich noch das Selensilber, welches er durch Einleiten von Selenwasserstoff in Silberlösung ausgefällt hatte. 1,888 Grm. über 100° C. getrocknetes Selensilber gab 1,844 Grm. Chlorsilber; man hat hieraus für Cl = 443,75 und Ag = 1350, Se = $\frac{1,888}{1,844}$ 1793,75 — 1350 = 486,5 (oder 38,92).

Mitscherlich und Nitzsch[5]) versuchten (1827) die Bestimmung des Atomgewichtes durch die Analyse selensaurer Salze.

2,6545 Grm. geschmolzenes selensaures Kali gaben 1,7655 Chlor

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXV; Lehrb. 5. Aufl. Bd. III, S. 1188. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 203.
[4]) Schweigger's Journ. 1818, Bd. XXIII. — [5]) Pogg. Annal. Bd. IX.

Digitized by Google

kalium, woraus für Gl = 443,75 und K = 487,5 sich berechnet Se = 512,7. Ferner gaben 4,880 Grm. selensaures Natron nach dem Schmelzen, Kochen mit Salzsäure und Ausfällen mit schwefliger Säure 2,020 Grm. Selen. Hieraus berechnet sich Se = 484,9 (oder 38,79).

Sacc[1]) hat (1847) mehrere Versuchsreihen zur Bestimmung des Atomgewichtes des Selens veröffentlicht. Durch Verwandlung von Selen in selenige Säure (durch Behandlung mit Salpetersäure) und Bestimmung der Gewichtszunahme, fand er die Atomgewichte 489,5, 500,0 und 506,3. Letzteren Versuch hält er für den genauesten. Durch Bestimmung der Menge von Selen, welche man aus einer abgewogenen Menge seleniger Säure durch Reduction erhält, fand er die Zahlen 488,0, 489,6 und 493,5. Durch Bestimmung der Menge von schwefelsaurem Baryt, welche man aus einer abgewogenen Menge selenigsauren Baryts durch Zersetzen mit Schwefelsäure nach dem Glühen erhält, erhielt er in vier Versuchen nahe übereinstimmend Se = 490 (wenn Ba = 856 und S = 200).

Erdmann und Marchand[2]) haben (1849) durch die Analyse des Selenquecksilbers, welche sie wie die des Schwefelquecksilbers ausführten, den Quecksilbergehalt darin gleich 71,726, 71,731 und 71,741 in Procenten gefunden. Für Hg = 1250 wird hieraus im Mittel der Versuche Se = 492,6 (oder 39,41).

Es bleibt hiernach noch grosse Unsicherheit über das Atomgewicht des Selens. Berzelius' erste Versuche mit Chlorselen schwanken um die Zahl 496 (39,7). Sacc's Versuche gaben sehr wechselnde Zahlen, die genauesten nahezu 490 (39,2), Erdmann's und Marchand's 492,6 (39,41).

Als Mittel dieser Zahlen kann man Se = 493,75 (oder 39,5 wählen.

Silber. Siehe bei Chlor (S. 479).

Silicium. Ueber das Atomgewicht des Siliciums herrscht noch grosse Unsicherheit, insofern es unentschieden ist, ob die atomistische Zusammensetzung der Kieselsäure durch die Formeln SiO, SiO_2 oder SiO_3 auszudrücken ist. Wir legen den folgenden Berechnungen die Formel SiO_3 zu Grunde.

Die ersten Versuche zur Ermittelung des Atomgewichtes des Siliciums konnten der Methode der Bestimmung zufolge nur sehr entfernte Annäherung an die Wahrheit geben.

Berzelius[3]) analysirte silicium- und kohlenstoffhaltiges Eisen (3,5 Grm.); durch Auflösen in Salzsäure und Verbrennen des entweichenden Gases verwandelte er den Kohlenstoff in Kohlensäure, deren Menge nach dem Fällen mit Kalkwasser bestimmt wurde ($0,7\,CaO\,.\,CO_2$); das gelöste Eisen wurde als Eisenoxyd gefällt und gewogen ($4,71\,Fe_2O_3$) und hieraus die Menge von Eisen berechnet. Das Ungelöste wurde an der Luft geglüht und gewogen (0,335), es wurde als Kieselsäure betrachtet. Zieht man nun von dem Gewichte der ursprünglich angewendeten Eisenverbindung die Menge des Kohlenstoffs und des Eisens ab, so erhält man die Menge des Siliciums, welches die gefundene

---

1) Annal. de chim. et de phys. T. XXI, p. 119; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 329. — 2) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 77. — 3) Annal. d. Phys. von Gilbert, Bd. XXXVI.

Digitized by Google

Menge von Kieselsäure liefert. Berechnet man hieraus für Fe = 35 C = 75 diesen Versuch, so findet man Si = 165. Berzelius b rechnete nach den damals geltenden Atomzahlen Si = 296.

Wir übergehen die Versuche von Berzelius[1]), durch Bestimmu der Menge von Kieselsäure, welche sich beim Einleiten von Fluorkies in Boraxlösung abscheidet, das Atomgewicht zu bestimmen, weil d Zahlen in verschiedenen Versuchen sehr wechselten.

Auch die Analyse von Mineralien (Silicaten) konnte keine G nauigkeit geben, so wenig wie die Bestimmung[2]) der Menge von Ki selsäure, welche man durch Oxydation von Silicium erhält. In eine Versuche erhielt er von 100 Silicium 203,75 Kieselsäure, woraus Si = 277,8 (oder 22,22).

Berzelius analysirte endlich Kieselfluorbarium; er fand dar 0,85 Proc. Wasser und erhielt bei der Behandlung mit Schwefelsäu und Glühen im Rückstande 82,933 Proc. schwefelsauren Baryt, wora Berzelius Si = 277,2 ableitete. Für Ba = 856, F = 237,5 u S = 200 wird übrigens Si = 258,3 (oder 20,66).

Im Jahre 1845 hat Pelouze[3]) das Chlorsilicium zur Bestin mung des Atomgewichtes des Siliciums angewendet. Zur Ausfällu von 1 Grm. Silber aus seiner Lösung in Salpetersäure bedurfte er in zw Versuchen 0,3943 und 0,3946 Grm. $Si\,Ɛl_3$. Im Mittel dieser Versuc berechnet sich für Ag = 1350 und Ɛl = 443,75, Si = 266,5 (od 21,32).

Diese Zahl, deren Genauigkeit wahrscheinlich nicht sehr gross is wegen der Schwierigkeit, reines Chlorsilicium zu bereiten, wird jet ziemlich allgemein angenommen.

Stickstoff. Man kann das Atomgewicht des Stickstoffes durc Vergleichung der Gewichte gleicher Raumtheile von Stickstoffgas un Sauerstoffgas ermitteln, da beide permanente Gase sind und gleich Ausdehnungscoëfficienten besitzen. Setzt man das Gewicht eines V lumens Sauerstoff = 1, so ist das Gewicht eines gleichen Volumens Stic stoff unter demselben Druck und der nämlichen Temperatur nach de Versuchen von:

Lavoisier	0,8757	daher	Ɲ	= 175,1
Biot und Arago	0,8781	„	„	= 175,6
Dulong und Berzelius	0,8852	„	„	= 177,0
Dumas und Boussingault	0,8791	„	„	= 175,8
Regnault	0,8786	„	„	= 175,7

Die Zahl 177 (oder 14,16) wurde auf Berzelius' Autorität frühe gewöhnlich angenommen.

Man kann aber auch durch die Analyse salpetersaurer Salze ode von Ammoniaksalzen das Atomgewicht berechnen.

Svanberg[4]) (1842) hat das salpetersaure Bleioxyd analysirt, in dem er das Gewicht des beim Glühen hinterbleibenden Bleioxyds be stimmte. Aus seinen Bestimmungen berechnete er Ɲ = 174,4 (im Mit tel von vier Versuchen, deren Grenzwerthe 174,2 und 174,6). Das Penny durch die Analyse des salpetersauren Natrons die Zahl 175,3 fand, haben wir bei Natrium oben angegeben.

---

[1]) Schweigger's Journ. Bd. XXIII, S. 277 (1818). — [2]) Pogg. Annal. Bd. I (1824). — [3]) Compt. rend. T. XX, p. 1047 u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI S. 202. — [4]) Berzelius' Jahresber. Bd. XXII, S. 39.

Digitized by Google

Pelouze[1]) und Marignac[2]) haben die Menge von Chlorammonium bestimmt, welche zur Ausfällung von 1 Gewichtstheil Silber, aus dessen Lösung in Salpetersäure, erforderlich ist.

Pelouze fand in zwei Versuchen, dass 100 Thle. Silber durch 49,556 und 49,517 Thle. Salmiak gefällt werden, Marignac dagegen im Mittel von sieben Versuchen 49,522 (Maximum 49,545, Minimum 49,482). Im Mittel von Marignac's und Pelouze's Versuchen berechnet sich hiernach für Ag = 1350 und Ꞓl = 443,75 und Ħ = 12,5 Ɲ = 174,84 (oder 13,99).

Für Ꞓl = 443,2 und Ag = 1349,7 wird dagegen Ɲ = 175,2 (oder 14,01).

Marignac hat ferner das Gewicht des aus einem Gewichtstheil Silber durch Behandlung mit Salpetersäure darzustellenden salpetersauren Silberoxyds ermittelt. Im Mittel von fünf Versuchen gaben 100 Thle. Silber 157,2 Thle. salpetersaures Silberoxyd, woraus für Ag = 1350 Ɲ = 175,2 (14,0) sich berechnet.

Marignac hat endlich noch die Mengen von Chlorkalium und salpetersaurem Silberoxyd ermittelt, welche sich gegenseitig zersetzen.

Zur Zersetzung von 100 Thln. Chlorkalium wurden erfordert, im Mittel 227,99 (Maximum 228,09, Minimum 227,81) salpetersaures Silberoxyd.

Hieraus berechnet sich für Ag = 1349,7 Ꞓl = 443,2 und K = 488,9 Ɲ = 175,4 (14,03).

Alle diese Versuche zeigen, dass das Gewicht des Doppelatoms Stickstoff nahezu 175 (oder 14,0) ist, indem die Versuche um diese Zahl schwanken. Berzelius berechnete aus Marignac's Versuchen die Zahl 175,06, indem er einige Versuche von der Berechnung ausschloss.

Strontium. Stromeyer[3]) bestimmte (1816) die Zusammensetzung des kohlensauren Strontians durch den Gewichtsverlust, der beim Auflösen desselben in Salpetersäure stattfand; er fand dadurch 29,455 Proc. Kohlensäure, woraus Sr = 558,7 (oder 44,69) sich berechnen würde. Durch Messen der unter einer mit Quecksilber gefüllten Glocke durch Salzsäure aus 0,5 Grm. künstlich dargestelltem kohlensauren Strontian entwickelten Kohlensäure erhielt er 75,256 bis 75,978 C. C. Kohlensäure (bei 0° C. und 760^{mm} Barometerstand). Im Mittel der Versuche enthalten hiernach 100 Thle. des Salzes 29,687 Kohlensäure, woraus Sr = 551,4 (oder 44,11) sich berechnet.

Stromeyer führt ferner an, dass, nach Rose's Bestimmung, 100 Thle. Chlorstrontium 181,25 Thle. Chlorsilber geben. Hiernach berechnet sich für Ag = 1350 und Ꞓl = 443,75: Sr = 545,9 (oder 43,67).

Salvétat[4]) hat (1843) angegeben, dass nach dem Gewichtsverlust, den kohlensaurer Strontian beim Glühen im Porcellanofen und bei der Zersetzung mit Säuren erleidet, das Atomgewicht des Strontiums sich zu 550 (oder 44,0) berechne. Das Nähere ist nicht mitgetheilt.

Pelouze[5]) hat endlich (1845) gefunden, dass zur Ausfällung von

---

[1]) Compt. rend. T. XX, p. 1047; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVII, S. 383.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 289. — [3]) Schweigger's Journ. Bd. XIX, S. 228. — [4]) Compt. rend. T. XVII, S. 318. — [5]) Compt. rend. T. XX, p. 1047; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXV, S. 73; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 204.

Digitized by Google

3,690 Grm. geglühtem Chlorstrontium eine Lösung von 5,022 Grm Silber in Salpetersäure erforderlich ist (Mittel zweier nahe übereinstimmender Bestimmungen). Für Ag = 1350 und Cl = 443,75 berechnet sich hieraus Sr = 548,2 (oder 43,85).

Diese Zahl kann vorläufig als Annäherung angenommen werden.

Tantal. Berzelius[1]) fand (1825), dass 100 Thle. metallisches Tantal beim Glühen an der Luft 115,3 bis 117,0 Tantalsäure geben. Da er aber das Tantal für unrein hielt (wohl mit Recht), so versuchte er, aus der Gewichtsveränderung, welche das Schwefeltantal bei seiner Verwandlung in Tantalsäure erleidet, das Atomgewicht des Tantal abzuleiten. Er nahm hierbei an, dass die atomistische Zusammensetzung des Schwefeltantals der Formel der Tantalsäure entspreche, und dass beide auf 2 Atome Metall 3 Atome Metalloïd enthalten. Da 100 Thle. Schwefeltantal in drei Versuchen 89,6 bis 89,743, im Mittel 89,65 Thle. Tantalsäure gaben, so berechnete Berzelius nach obigen Annahmen Ta = 1152,87.

Nach Rose's Bestimmungen weicht dieses Atomgewicht sehr weit von der Wahrheit ab.

H. Rose[2]) giebt an, dass nach seinen Versuchen in 100 Thln. Tantalchlorid 50,75 Thle. Chlor enthalten sind, und berechnet daraus das Atomgewicht des Tantals 860,26 (wenn die Formel der Tantalsäure TaO_2). Für die Formel Ta_2O_3 wäre hiernach Ta = 645,2 (oder 51,6).

Hermann[3]) hat (1847) zur Atomgewichtsbestimmung des Tantals eine Chlorverbindung, sowie tantalsaures Natron analysirt. In der ersten fand er 40 Proc. Chlor, und erhielt durch Zersetzung 69,36 Proc. Tantalsäure, woraus er das Atomgewicht 1333,57 ableitete (für TaO_2). Nach H. Rose ist die von Hermann analysirte Verbindung ein Oxychlorid, weshalb das Atomgewicht nicht richtig ist.

In dem tantalsauren Natron fand Hermann im Mittel zweier Analysen 80,198 Proc. Tantalsäure und 19,802 Natron. Geht man von der Formel $Ta_2O_3 . NaO$ aus, so berechnet sich aus der angegebenen procentischen Zusammensetzung Ta = 635 (oder 50,8), was sich dem von H. Rose gefundenen Werth einigermaassen nähert.

Tellur. In seinen ersten Versuchen[4]) (1812) fand Berzelius, dass 100 Thle. Tellur bei der Oxydation zu telluriger Säure (TeO_2) mittelst Salpetersäure 127,83 Thle. Säure geben, woraus er Te = 718,6 (oder 57,49) berechnete.

Später[5]) (1818) erhielt er bei demselben Versuch aus 100 Thln. Tellur 124,85 Thle. tellurige Säure, woraus er Te = 806,4 (oder 64,5) berechnete.

Da es jedoch zweifelhaft war, ob das angewendete Tellur ganz rein, namentlich frei von Selen gewesen, so stellte Berzelius[6]) reines Tellur aus Tellurwismuth dar, oxydirte es in einem Platintiegel mit verdünnter Salpetersäure, trocknete und wog den Rückstand.

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. IV, S. 6. — [2]) Berliner Akadem. Berichte 1856, S. 385; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 246. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XL, S. 457; Pharm. Centralbl. 1847, S. 564. — [4]) Kong. Vestensk. Acad. Handl. (1813), S. 175. — [5]) Schweigger's Annal. Bd. XXII, S. 74. — [6]) Jahresber. Bd. XIII, S. 95; Pogg. Annal. Bd. XXVIII, S. 392.

Digitized by Google

In drei Versuchen erhielt er von

	1,2725	1,5715	2,88125 Grm. Tellur,
	1,5895	1,9635	3,6000 Grm. TeO_2,
woraus	802,8	801,8	801,7 für Te sich ableitet.

Als Mittel könnte man 802,1 nehmen; doch zieht Berzelius das Mittel der beiden letzten Versuche 801,75 (oder 64,14) vor.

In neuester Zeit hat auch v. Hauer [1]) das Atomgewicht des Tellurs bestimmt; er fand in dem wasserfreien Kalium-Tellurbromid (KBr . $TeBr_2$) durch Fällen mit Silberlösung in fünf Versuchen im Mittel 69,9236 (von 69,8443 bis 70,0163) Proc. Brom (dabei Ag = 1351 und Br = 1000 angenommen). Wird K = 490,0 genommen, so berechnet sich das Atomgewicht des Tellurs zu 800,3 (oder 64,03), wofür in runder Zahl 800 (= 64,0).

Thorium. Berzelius [2]) berechnete das Atomgewicht dieses Metalls aus der Analyse der schwefelsauren Thorerde. Das aus kochendem Wasser abgeschiedene Salz gab durch Niederschlagen mit Kali 0,6754 Grm. Thorerde, und das Filtrat 1,159 Grm. schwefelsauren Baryt; und in einem zweiten Versuch 1,0515 Grm. Thorerde auf 1,832 Grm. schwefelsauren Baryt. Unter Voraussetzung der atomistischen Formel ThO berechnete Berzelius aus dem ersten Versuch Th = 748, und aus dem zweiten 735,7.

Berzelius erhielt ferner bei der Analyse des schwefelsauren Thorerde-Kalis 0,265 Grm. Thorerde, 0,156 Grm. Schwefelsäure und 0,3435 Grm. schwefelsaures Kali, woraus man Th = 740,6 (oder 59,25) oder 750,6 (= 60,05) ableitet, je nachdem das Verhältniss der Schwefelsäure oder das des schwefelsauren Kalis zur Thorerde zur Grundlage der Berechnung gewählt wird. Das Mittel aller dieser um 15 Einheiten abweichenden Zahlen, 743,9 (oder 59,1), hat Berzelius in seine Tabelle aufgenommen.

Titan. Die ersten Versuche (1823) zur Bestimmung des Atomgewichts, wobei H. Rose [3]) Schwefeltitan durch Glühen in Titansäure verwandelte und den Gewichtsverlust bestimmte, konnten schon deshalb kein genügendes Resultat (389,1) geben, weil es nicht gelang, reines Schwefeltitan darzustellen. Später [4]) (1829) analysirte Rose das Titanchlorid, indem er eine abgewogene Menge desselben mit Wasser zerlegte, die Titansäure durch Ammoniak fällte und im Filtrat den Gehalt an Chlor durch Silberlösung bestimmte.

In vier mit grösseren Mengen des Chlorids angestellten Versuchen erhielt er im Mittel aus 100 Thln. Chlorid 301,7 Thle. Chlorsilber, woraus für Ag = 1350 und Cl = 443,75 sich berechnet (für die Formel $TiCl_2$) (Grenzwerthe 300,5 und 303,0) Ti = 301,6 (oder 24,13).

Rose wog gleichzeitig auch die abgeschiedene Titansäure; doch zeigten sich hierbei grössere Differenzen in den einzelnen Versuchen, als im ersten Fall.

Wesentlich dieselbe Methode zur Bestimmung des Atomgewichts

---

[1]) Bericht. d. Wien. Akad. Math.-naturw. Kl. Bd. XXV, S. 135; Chem. Centralblatt 1857, S. 904. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XVI, S. 385; Berzelius' Lehrb. 5te Aufl., Bd. III, S. 1224. — [3]) Gilbert's Annal. Bd. XIII, S. 67 u. 129; Pogg. Annal. Bd. VIII, S. 177. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XV, S. 145; Berzelius' Lehrb. 5te Aufl., Bd. V, S. 1210.

Digitized by Google

befolgte Pierre [1]) (1847); doch wog er nicht das Chlorsilber, sondern bediente sich einer titrirten Silberlösung.

In fünf Versuchen, wobei jedesmal 700 bis 800 Milligramm Chlorid angewendet wurden, fand er, dass zur Ausfällung des Chlors aus 100 Thln. Chlorid zwischen 224,58 und 225,53 Thle. Silber erforderlich waren.

Pierre berechnete hieraus Ti zwischen 309,4 und 314,9, und als Mittelzahl der fünf Versuche erhält man 313,1 (oder 25,05), was so nahe mit 312,5 (= 25,0) übereinkommt, dass man diese Zahl ebenso gut wählen kann.

Später hat Demoly [2]) (1849) das Titanchlorid, welches er über Quecksilber, Kaliumamalgam und Kalium rectificirt hatte, mit Silberlösung gefällt und dabei aus 100 Thln. Chlorid in drei Versuchen 288 bis 290 Thle. Chlorsilber erhalten.

Für Ag = 1350 und Ꞓl = 443,75 berechnet sich hiernach Ti = 355 (oder 28,4).

Die grosse Abweichung dieser Zahl von den früheren, welche Rose und Pierre erhielten, lässt uns bis auf Weiteres die Versuche von Demoly nur mit Misstrauen ansehen.

Uran. Die ersten Versuche zur Bestimmung des Atomgewichts des Urans mussten ein unrichtiges Resultat ergeben, weil man dem Uranoxyd die Formel UO beilegte und fälschlich voraussetzte, dass demselben beim Glühen in Wasserstoffgas der ganze Sauerstoffgehalt entzogen werde, während Péligot (1842) entdeckte, dass nur der dritte Theil des Sauerstoffs hierbei von dem Oxyd abgegeben wird. Man muss also dem Uranoxyd die Formel U_2O_3 und dem durch Reduction mit Wasserstoff daraus erhaltenen, früher für Uran gehaltenen Körper die Formel UO geben. Berechnet man hiernach die früheren Versuche von Arfvedson und Berzelius [3]), so erhält man als Atomgewicht etwa 800 (oder 64,0).

Péligot [4]) entdeckte (1842) das flüchtige Uranchlorür (UꞒl), worin er nach dem Auflösen in Wasser durch Fällen mit Silberlösung den Chlorgehalt bestimmte. Er fand darin 39,1 bis 37,2 Proc. Chlor. Aus letzterer Bestimmung, welche Péligot für die richtigste hält, berechnet sich:

$$U = \frac{62,8}{37,2} \cdot 443,75 = 749,1,$$

statt welcher Zahl Péligot 750 (oder 60,0) wählte.

Ebelmen [5]) suchte durch die Analyse von oxalsaurem Uranoxyd das Atomgewicht des Urans zu bestimmen. Er glühte das bei 100° C. getrocknete Salz $U_2O_3 \,.\, C_2O_3 + HO$ in einem Platingefäss, leitete zuletzt in der Wärme einen Strom von Wasserstoffgas durch und wog das hierbei erhaltene Uranoxydul. Durch Glühen im Sauerstoffstrom verwandelte er dieses wieder in Oxydoxydul.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XX, p. 257; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 65; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 220. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 213; Compt. rend. T. XXV, p. 82. — [3]) Schweigger's Journ. Bd. XLIV, S. 1. — [4]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. V, p. 5; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 141; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIII, S. 494.

[5]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. V, p. 189; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 286; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVII, S. 385.

Digitized by Google

Als Mittel von sieben Versuchen berechnet sich U = 742,9 (59,43) (Maximum 743,1, Minimum 742,0).

Rammelsberg[1]) hat bei der Wiederholung der Analyse des Uranchlorürs (U€l) darin einen geringeren Chlorgehalt gefunden als Péligot, nämlich 35,8 bis 36,1 Proc. Im Mittel der Versuche berechnet sich daraus (wenn das Uranoxyd U_2O_3) U = 787,5 (oder 63,0). Da er übrigens für die Oxyde des Urans die Formeln UO_2, UO_3 und U_2O_7 annahm, so berechnete Rammelsberg U = 2362,5. Statt dieser Formeln wurden doch bald darauf wieder die Péligot'schen von Rammelsberg angenommen.

Werthheim[2]) versuchte (1843) die Bestimmung des Atomgewichts durch die Analyse des essigsauren Uranoxyd-Natrons ($NaO . C_4H_3O_3 + 2 (U_2O_3 . C_4H_3O_3)$). Das Salz wurde, nach dem Trocknen bei 200° C., an der Luft geglüht und hinterliess 67,51 bis 67,55 Proc. Uranoxyd-Natron. Hieraus berechnet sich für C = 75, H = 12,5, Na = 287,5: U = 747,2 (oder 59,78).

Endlich hat Péligot[3]) (1845) das essigsaure Uranoxyd, $U_2O_3 . C_4H_3O_3 + 2HO$, zum Zweck der Atomgewichtsbestimmung analysirt. Schon früher[4]) (1841) hatte er aus der Analyse desselben für U_2O_2 (was man damals für metallisches Uran hielt) das Gewicht 1700 abgeleitet, woraus U = 750 (= 60,0) folgt.

In seinen neueren Versuchen verbrannte er das Salz in einem Strom von Sauerstoff und wog das hinterbleibende grüne Oxyd U_3O_4. Im Mittel von sieben nahe übereinstimmenden Versuchen berechnet sich U = 750,5 (= 60,04).

Zu naheliegenden Zahlen (750 bis 748) gelangt man, wenn man von der Menge des Kohlenstoffs, welche durch Verbrennung des Salzes erhalten wurde (11,27 bis 11,30 Proc.), bei der Berechnung ausgeht.

Die Analyse des oxalsauren Uranoxyds, welche Péligot zu wiederholten Malen ausführte, gab keine so wohl übereinstimmenden Werthe; die ersten Krystallisationen führten zu den Zahlen 730 bis 737; nach dreimaligem Umkrystallisiren gab das Salz dagegen Resultate, die zu den Zahlen 749 bis 751 führten.

Wir haben im Vorhergehenden die Versuche übergangen, durch Bestimmung der Gewichtsdifferenz von U_3O_4 und U_3O_3 (durch Oxydation mit Sauerstoff oder Reduction mit Wasserstoff) das Atomgewicht des Urans herzuleiten, da sie zu wenig unter sich übereinstimmen. Die Methode ist übrigens im Princip nicht empfehlenswerth, da ein kleiner Fehler das Resultat um ein Bedeutendes fehlerhaft macht.

Die von Péligot gewählte Zahl 750 (oder 60,0), der die Resultate von Ebelmen, 742,9, und von Wertheim, 747,2, sich nähern, kann hiernach als der wahrscheinlichste Werth des Atomgewichts angesehen werden.

Vanadium. Das Atomgewicht des Vanadiums leitete Berzelius[5]) aus dem Gewichtsverlust ab, den die Vanadsäure durch Reduction mit Wasserstoff erleidet. Unter der Annahme, dass die Säure VO_3 sei, zeigte es sich, dass 2 Atome Sauerstoff durch den Wasserstoff

[1]) Pogg. Annal. Bd. LV, S. 318. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 209; Pogg. Annal. Bd. XLII, S. 482. — [3]) Compt. rend. T. XXII, p. 487; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 152; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 183.
[4]) Compt. rend. T. XII, p. 735. — [5]) Pogg. Annal. Bd. XXII, S. 1.

Digitized by Google

entzogen werden und Vanadsuboxyd, VO, bleibt. Er oxydirte auch Vanadsuboxyd mit Salpetersäure und bestimmte den beim Eindampfen hinterbleibenden Rückstand. Bei letzterem Versuch fand er, dass 100 Thle. VO 20,916 Thle. Sauerstoff aufnehmen; durch die Reduction fand er, dass 100 Thle. Vanadsuboxyd mit 20,901, 20,840 und 20,952 Thln. Sauerstoff in der Vanadsäure verbunden sind. Im Mittel der vier Versuche berechnet sich:

$$V = \frac{100 \,.\, 200}{20{,}902} - 100 = 856{,}8 \text{ (oder } 68{,}54).$$

Wasserstoff. Die genaue Bestimmung des Atomgewichts des Wasserstoffs ist um so wichtiger, als in vielen Verbindungen 100 und mehr Atome dieses Elementes vorhanden sind, wodurch ein kleiner Fehler in dem Atomgewicht von weit grösserer Bedeutung werden kann. Da ferner viele Chemiker das Gewicht eines Doppelatoms Wasserstoff zur Einheit annehmen, so ist es von Wichtigkeit, das Verhältniss zwischen den Atomgewichten des Wasserstoffs und des Sauerstoffs genau zu kennen, um die Zahlen der Atomgewichte für O = 100 in die Atomgewichte für H̶ = 1 verwandeln zu können.

Nachdem Humboldt und Gay-Lussac zu dem Resultat gelangt waren, dass sich genau 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff mit einander zu Wasser verbinden, leitete man aus den specif. Gewichten des Wasserstoffgases 0,0732 und des Sauerstoffgases 1,1036, welche Biot und Arago (1807) gefunden hatten, für H̶ die Zahl 13,27 ab.

Berzelius kam im Jahr 1811 zu einer ähnlichen Zahl (13,32), indem er das bei dem Auflösen einer gewissen Menge von Zink in Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas mass, und das Volumen nach dem obigen specif. Gewicht in Gewichtstheile verwandelte.

Dulong und Berzelius [1]) wandten hierauf (1819) zuerst eine Methode zur Bestimmung des Atomgewichts des Wasserstoffs an, welche zu genauen Resultaten führte, nämlich die Synthese des Wassers. Sie leiteten gereinigtes trockenes Wasserstoffgas über Kupferoxyd, erhitzten dasselbe hierauf zum Glühen und sammelten das entstandene Wasser in einer vorher gewogenen Chlorcalciumröhre auf. Die Gewichtsvermehrung entsprach der Menge des entstandenen Wassers; die Gewichtsabnahme des Gefässes mit Kupferoxyd gab die Menge des Sauerstoffs an.

Aus drei Versuchen, in welchen sie 9 bis 12 Gramm Wasser bildeten, berechneten sie für H̶ die Zahlen 12,434, 12,418 und 12,601, als deren Mittel sie 12,488 angeben (richtiger 12,484).

Diese Versuche berichtigten das früher angenommene Atomgewicht des Wasserstoffs bedeutend, weichen aber unter einander noch zu sehr ab und sind zu wenig zahlreich, als dass man sich jetzt noch mit dem Resultat begnügen könnte. Der mittlere Fehler der Versuchsreihe berechnet sich zu ± 0,101, beträgt also beinahe 1 Proc. des ganzen Werthes.

Nach demselben Princip stellte Dumas [2]) (1842) eine ausführliche und sorgfältige Untersuchung an. Man kann der Methode höchstens den Vorwurf machen, dass sie aus übertriebener Aengstlichkeit, Fehler

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. XV, p. 386. — [2]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. VIII, p. 189.

Digitized by Google

zu vermeiden, zu complicirte Apparate beanspruchte, so dass dadurch ohne Zweifel neue Fehlerquellen eingeführt wurden. Zur Reinigung und Trocknung des Wasserstoffgases musste es ein System von acht Röhren durchstreichen, wodurch das Gas mit salpetersaurem Bleioxyd, schwefelsaurem Silberoxyd, Kali, wasserfreier Phosphorsäure, Schwefelsäurehydrat in Berührung kam, hierauf das Kupferoxyd reducirte, worauf der grösste Theil des entstandenen Wassers in flüssiger Form gesammelt, der Rest aber in drei Röhren von Kalihydrat und wasserfreier Phosphorsäure absorbirt und somit gewogen wurde. Es bietet sich hier zuerst eine Fehlerquelle dadurch dar, dass es sehr schwierig ist, die Luft vollständig aus dem sehr zusammengesetzten Apparat zu verdrängen; diese Fehlerquelle lässt das Atomgewicht des Wasserstoffs zu hoch finden. Ferner ist die Zahl der Apparate, welche das Wasserstoffgas trocknen, bevor es durch Kupferoxyd verbrannt wird, grösser als die Zahl der Apparate, welche das überschüssige Wasserstoffgas und die durchgeleitete Luft trocknen. Entweder sind also auf der einen Seite überflüssig viele Trockenapparate, oder auf der anderen Seite nicht genug. Das tropfbar flüssig angesammelte Wasser muss ferner Luft absorbirt enthalten haben, deren Gewicht nicht in Rechnung gezogen wurde. Diese Fehlerquelle muss das Atomgewicht des Wasserstoffs zu niedrig finden lassen, doch beträgt der Fehler noch nicht $^1/_{10000}$ des ganzen Werthes. Dumas wog den Ballon mit Kupferoxyd vor und nach der Reduction, nachdem er luftleer gepumpt worden war, und hatte somit keine Reduction auf den leeren Raum anzubringen. Nach Melsens soll noch eine Fehlerquelle darin liegen, dass das Kupferoxyd bei der Reduction mit Wasserstoff einen Theil des Wasserstoffs aufnimmt (300 Grm. reducirtes Kupfer binden 0,007 Grm. Wasserstoff). Auch diese Fehlerquelle lässt das Atomgewicht des Wasserstoffs zu hoch finden.

In 19 Versuchen (wobei zwischen 15 und 86 Grm. Wasser gebildet wurden) fand Dumas für H Zahlen zwischen den Grenzen 12,481 und 12,583, im Mittel 12,533. Durch Anbringen einer Correction für die mit der Schwefelsäure in den Apparat gekommene Luft berechnet Dumas als Mittelzahl der Versuche 12,515. Der wahrscheinliche Fehler der Versuchsreihe wurde zu 0,005 berechnet.

Erdmann und Marchand[1]) haben bald nach Dumas eine Reihe ähnlicher Versuche veröffentlicht, die obwohl minder ausgedehnt und mit etwas einfacherem Apparate doch eine grössere Genauigkeit erreichten. In vier Versuchen, bei welchen 35 bis 96 Grm. Wasser gebildet wurden, erhielten sie für H die Zahlen 12,518 bis 12,585, im Mittel 12,548, und in einer zweiten Versuchsreihe (vier Versuche), wobei sie das dem Gas beigemengte Sauerstoffgas durch reducirtes Kupfer wegnahmen, erhielten sie für H als Mittelwerth 12,492 (zwischen den Grenzen 12,502 und 12,487). Der wahrscheinliche Fehler der ersten Reihe ist 0,011 und der der zweiten 0,002.

In Betracht, dass noch einige constante Fehler, auf welche wir oben aufmerksam machten, der Bestimmung anhängen, kann man nicht nur 12,50 (oder 1,0) als eine innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche liegende Zahl annehmen, sondern es ist selbst sehr wahrscheinlich und ebenso sicher erwiesen, wie Mariott's Gesetz oder das Gesetz, dass

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 461.

Digitized by Google

die Gasarten sich nach einfachen Raumverhältnissen vereinigen, dass das Gewicht eines Doppelatomes Wasserstoff und das eines Atoms Sauerstoff in dem Verhältnisse von 12,5 : 100 = 1 : 8 stehen.

Aus dem Verhältniss der specifischen Gewichte des Wasserstoff- und Sauerstoffgases leiten sich folgende Zahlen ab:

nach Dumas und Boussingault (1841) $\frac{0,0693 \times 200}{1,1057} = 12,53$,

nach Regnault (1845) . . . . . . $\frac{0,06926 \times 200}{1,1056} = 12,528$.

Wismuth. Die atomistische Zusammensetzung des Wismuthoxyds wurde zu verschiedenen Zeiten von der Mehrzahl der Chemiker als BiO, BiO_2, BiO_3 oder Bi_2O_3 angenommen, woraus natürlich vier verschiedene Atomgewichte sich ableiten, die sich zu einander wie $1 : 2 : 3 : 1^1/_2$ verhalten. Da man von dem Wismuth jetzt drei verschiedene Oxydationsstufen kennt, in welchen die mit derselben Menge von Metall verbundenen Sauerstoffmengen sich wie 2 : 3 : 5 verhalten, so kann weder die erste noch die zweite Formel angenommen werden, und es bleibt nur noch die Frage, ob man dem Wismuthoxyd die Formel BiO_3 oder Bi_2O_3 geben soll. Da wir uns hier nur mit der numerischen Bestimmung beschäftigen, so legen wir die atomistische Zusammensetzung des Wismuthoxyds Bi_2O_3 zu Grunde. Für die Formel BiO_3 muss das Atomgewicht verdoppelt werden.

Ohne auf die ersten Versuche von Guyton-Morveau, Proust, Klaproth und Bucholz, Thomson, Davy und Vauquelin, welche theils die Zusammensetzung des Schwefelwismuths, theils die des Wismuthoxyds zu bestimmen versuchten, näher einzugehen, führen wir nur an, dass das Atomgewicht aus den Analysen sich zwischen 600 und 1350 berechnet.

Die ersten genaueren Bestimmungen wurden von Lagerhjelm[1]) 1815 ausgeführt. Er ermittelte, dass 100 Thle. Wismuth beim Erhitzen mit überschüssigem Schwefel 22,065 bis 22,520 Thle. Schwefel, im Mittel der fünf Versuche 22,351 Thle. Schwefel aufnehmen. Hieraus berechnet sich $Bi = \frac{100}{22,351} . 3 . 200 = 2684,5$ oder $Bi = 1342,2$ (oder 107,4). Ferner fand er, dass 100 Thle. Wismuth durch Oxydation mit Salpetersäure und Glühen 111,275 Thle. Wismuthoxyd gaben, woraus sich berechnet:

$$Bi = \frac{100 . 300}{11,275} = 2660,8 \text{ oder } Bi = 1330,4 \text{ (oder 106,4)}.$$

Er fand endlich, dass 100 Thle. Wismuth bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure nach Verflüchtigen des Ueberschusses 67,82 Gewichtstheile aufgenommen hatten. Es berechnet sich hieraus:

$$Bi = \frac{100}{67,82} . 1800 = 2654,1 \text{ oder } Bi = 1327,0.$$

Gmelin[2]) fand, dass diese Zahlen zu hoch sind und dass im Wismuthoxyd wenigstens 10,33 Proc. Sauerstoff enthalten sind, woraus Bi = 1302 (oder 104,1) sich berechnet.

---

[1]) Annal. de chim. T. XCIV, p. 161; Schweigger's Journ. 1816, Bd. XVII, S. 416. — [2]) Gmelin's Handbuch. 4. Aufl. Bd. II, S. 848.

Digitized by Google

Diese Angabe von Gmelin wurde später (1851) durch eine Reihe sorgfältiger Versuche von Schneider[1]) bestätigt und das Atomgewicht noch genauer fixirt. Schneider oxydirte reines Wismuth in einem Kolben (wobei er die von den Dämpfen übergerissenen Spuren des Metalls aufsammelte und in Rechnung brachte), dampfte die Lösung in dem Kolben zur Trockne ein und glühte den Rückstand schwach. In acht Versuchen, wobei jedesmal 3 bis 12 Grm. Wismuth angewendet wurden, fand er, dass 100 Thle. Wismuthoxyd zwischen 10,318 und 10,366 Thle., im Mittel 10,345 Thle. Sauerstoff enthalten. Hieraus berechnet sich

$$Bi = \frac{89,655}{10,345} . 300 = 2599,95 \text{ oder } Bi = 1299,98 \text{ (oder 104,0)},$$

wofür man mit gleicher Wahrscheinlichkeit 1300 (= 104,0) annehmen kann.

Wolfram. Aus den ersten Analysen der Wolframsäure von Klaproth, Bucholz, d'Eluyart, Aikin und Berzelius (1818) leiten sich ziemlich fehlerhafte Zahlen (1200 bis 1855) für das Atomgewicht des Wolframs ab, weshalb wir sie nicht näher anführen. Berzelius hat später[2]) (1825) eine andere Analyse mitgetheilt, welche schon ein genaueres Resultat ergab. 0,899 Thle. Wolframsäure hinterliessen bei der Reduction mit Wasserstoffgas 0,716 Thle. Metall, und 0,676 dieses Metalls gaben 0,846 Säure bei der Oxydation. Aus der Reductionsbestimmung berechnet sich W = 1173,7 (für WO_3), aus der anderen 1192,9, das Mittel beträgt 1183,2 (oder 94,66). Diese Zahl wurde lange unverändert beibehalten, obwohl sie als Mittel zweier so abweichender Zahlen wenig Genauigkeit beanspruchen kann.

Malaguti[3]) hat durch Bestimmung des Gewichtsverlustes der Wolframsäure, bei ihrer Reduction durch Wasserstoffgas, zu blauem Oxyd das Atomgewicht des Wolframs zu bestimmen versucht. Indem er dem blauen Oxyd die Formel W_2O_5 giebt, berechnet er als Mittel von vier Bestimmungen W = 1158,0 (oder 92,6). Da übrigens bei diesen Reductionen die Gewichtsabnahme nur 3 Proc. beträgt (bei Malaguti's Bestimmungen höchstens 60 Milligramme), so ist es unmöglich, auf diesem Wege eine genügende Genauigkeit für das Atomgewicht zu erhalten, indem die Fehler des Versuchs in dem Resultat sehr bedeutend vergrössert erscheinen.

Genaue Untersuchungen über das Atomgewicht des Wolframs sind von Schneider[4]) 1850 ausgeführt worden.

Er stellte zwei Reihen von Versuchen an. Durch Reduction abgewogener Mengen von Wolframsäure mittelst Wasserstoffs bei starker Hitze mit Kohlenfeuer erhielt er im Mittel von fünf Versuchen 79,316 Proc. Metall (Grenzwerthe 79,254 und 79,350), woraus W = 1150,4 (= 92,03) folgt.

Bei der Oxydation des in den vorhergehenden Versuchen erhaltenen Metalls durch Glühen an der Luft und Befeuchten mit Salpetersäure fand er in drei Versuchen, dass 100 Thle. Wolframsäure 79,324 bis

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXXII, S. 303; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 204. — [2]) Pogg. Annal. Bd. IV, S. 147. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LX, p. 278. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 152; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 261.

Digitized by Google

79,329, im Mittel 79,327 Thle. Wolfram enthalten, woraus W = 1151,2 sich berechnet. Im Mittel beider Versuchsreihen ist W = 1150,8 (oder 92,06).

Diese Zahl kommt so nahe mit 1150 (= 92,0) überein, dass man letztere ebensowohl wählen kann.

Marchand[1]) theilte ähnliche Versuche mit, nach dem Reductions- und nach dem Oxydationsverfahren, welche zu den Zahlen 1149,4 bis 1152,9, im Mittel zu 1150,6 (oder 92,05) führten.

Auch von Borch[2]) hat 1851 in gleicher Weise sieben Reductions- und zwei Oxydationsversuche mitgetheilt. Das Mittel der ersten Versuche führt zu der Zahl 1147,8 (Maximum 1150,6, Minimum 1143,1); die letzteren ergaben die Werthe 1153,4 und 1152,0.

Alle die neueren Versuche gaben also für das Atomgewicht des Wolframs Zahlen, welche in engen Grenzen um 1150 (oder 92,0) schwanken; die Oxydationsversuche stets eine etwas grössere Zahl, die Reductionsversuche meist eine kleinere Zahl. Auch Dumas[3]) theilte kürzlich mit, dass seine Versuche dieselbe Zahl ergeben hätten.

Diesen übereinstimmenden Resultaten gegenüber können wir die nach der nämlichen Methode von Riche[4]) gefundene Zahl 1087,5 (Mittelzahl von fünf Versuchen, deren Grenzwerthe 1076 und 1098) nicht für wahrscheinlich halten.

Yttrium. Unsere Kenntniss über das Atomgewicht des Yttriums beruht auf zwei älteren Bestimmungen von Berzelius. Er fand[5]), dass 100 Thle. schwach geglühte schwefelsaure Yttererde 154,4 bis 148,7 Thle. schwefelsauren Baryt gaben, wonach sich das Atomgewicht des Yttriums, wenn die Formel der Yttererde YO ist, zu 402 (oder 32,16) berechnet.

In einem anderen Versuche fand er[6]), dass 2,8 Grm. Yttererde beim Behandeln mit überschüssiger Schwefelsäure und schwaches Glühen des Rückstandes 5,392 Grm. schwefelsaures Salz gaben. Das Atomgewicht des Yttriums berechnet sich hiernach zu 437 oder 437,5 (= 35,0).

Da es übrigens zu vermuthen ist, dass die von Berzelius angewendete Yttererde, die später von Mosander und Berzelius unterschiedenen Oxyde (Erbium- und Terbiumoxyd) beigemengt enthielt, so kann man den Atomgewichtsbestimmungen gegenwärtig keinen Werth beilegen.

Zink. Gay-Lussac[7]) fand durch Oxydation von Zink mit Salpetersäure, sowie durch Messen des beim Auflösen von Zink in verdünnten Säuren freiwerdenden Wasserstoffgases, dass 100 Thle. Zinkoxyd 19,62 Thle. Sauerstoff enthalten, wornach Zn = 409,7 (oder 32,78) sich berechnet.

Zu einer sehr nahe liegenden Zahl (409,8) gelangte Berzelius[8]) durch Auflösen von 10 Grm. Zink in Salpetersäure, Eindampfen und Glühen, wobei 12,44 Grm. Oxyd hinterblieben.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 261. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 254; Pharm. Centralbl. 1852, S. 97. — [3]) L'Institut. 1857, Nro. 1246.
[4]) Compt. rend. 1856. 4. Mai; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. L, p. 11.
[5]) Schweigger's Journ. Bd. XVI, S. 422. — [6]) Schweigger's Journ. Bd. XXII. — [7]) Mémoir. d'Arceuil. T. II, p. 174. — [8]) Gilbert's Annal. Bd. XXXVII, S. 460.

Digitized by Google

Etwas höhere Zahlen fanden Jacquelain[1]) und Favre[2]).

Jacquelain versuchte durch Messen des Volumens des aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffgases das Atomgewicht zu bestimmen; 100 Grm. Zink gaben 35,887 Liter Wasserstoffgas bei 0°C. und 760mm Bar., woraus Zn = 389,2 sich berechnet. Durch Oxydation von 9,809 Grm. Zink mit Salpetersäure, Eindampfen in Platingefässen und Glühen erhielt er 12,180 Grm. Zinkoxyd, woraus Zn = 413,7 sich berechnet.

Da aber das durch wiederholte Destillation gereinigte Zink in 100 Thln. noch 0,685 Thle. Blei, 0,142 Thle. Eisen und 0,003 Thle. Kohle enthielt, so stellte er weitere Oxydationsversuche an, in welchen er die Menge dieser Beimengungen durch Rechnung eliminirte. Er fand hierbei wieder die Zahl 413,7.

Endlich löste er 100 Thle. Zink in verdünnter Schwefelsäure auf, und bestimmte in genau abgewogenen Portionen der Lösung den Gehalt an Zinkoxyd durch Eindampfen zur Trockne und heftiges Glühen des Rückstandes, bis alle Schwefelsäure entfernt war. Durch Anwendung der Correctionen wegen der fremden Beimengungen berechnet Jacquelain für Zn die Werthe 413,5 und 414,6 und nimmt als Mittel Zn = 414 (oder 33,12) an.

Favre analysirte oxalsaures Zinkoxyd, dargestellt durch Fällen von schwefelsaurem Zinkoxyd durch kochende Oxalsäurelösung. Das Salz wurde verbrannt und die Kohlensäure ohne Verlust gesammelt und gewogen, sowie das hinterbleibende Zinkoxyd. Aus dem Verhältniss der Kohlensäure und des Zinkoxyds berechnete Favre in drei Versuchen (für C = 75) Zn = 412,25, 412,45 und 412,58.

In einer zweiten Versuchsreihe löste Favre durch Destillation gereinigtes Zink in verdünnter Schwefelsäure auf und bestimmte die Menge des freiwerdenden Wasserstoffs durch Verbrennen desselben mit Kupferoxyd (nach völligem Trocknen des Gases) und Wägen des hierbei entstehenden Wassers. In drei Versuchen mit 25 bis 31 Grm. Zink erhielt er die Werthe 412,28, 411,78 und 412,43. Favre schliesst aus seinen Resultaten, dass das Atomgewicht des Zinks 412,5 (oder 33,0) sei.

Auf Berzelius' Veranlassung stellte hierauf Axel Erdmann[3]) (1844) neue Versuche mit reinem Zink an, welches er durch Reduction von reinem Zinkoxyd selbst bereitete, und im Wasserstoffstrome destillirte. Durch Oxydation abgewogener Mengen (0,8 bis 1,2 Grm.) davon mit Salpetersäure, Eindampfen und Glühen im Porcellantiegel (da Platintiegel angegriffen werden), kam er in vier Versuchen zu den Zahlen 406,9 bis 406,2, im Mittel 406,6 (oder 32,53).

Da die nach derselben Methode von Gay-Lussac, Berzelius, Jacquelain und Erdmann erhaltenen Zahlen bedeutend von einander abweichen, so kann die Entscheidung über das richtigere Atomgewicht nur von dem Zutrauen, welches man den verschiedenen Versuchen schenken will, abhängen. Die zuletzt angeführten, mit Sorgfalt angestellten Versuche von A. Erdmann möchten wohl den Vorzug beanspruchen können, welchen auch Berzelius ihnen einräumt.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VII, p. 189; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV. S. 217. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 163; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 198. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 435; Pogg. Annal. Bd. LXII, S. 611.

Zinn. Gay-Lussac[1]) fand (1811), dass 100 Thle. Zinn bei der Oxydation zu Zinnoxyd (mittelst Salpetersäure) 27,2 Thle. Sauerstoff aufnahmen; Berzelius[2]) fand (1812) dieselbe Zusammensetzung, woraus das Atomgewicht 735,3 sich ableitet, wenn das Zinnoxyd die Formel $Sn\,O_2$ hat.

Erst im Jahre 1849 wurde eine ausgedehntere Reihe von Versuchen durch G. J. Mulder[3]) veröffentlicht. Derselbe analysirte verschiedene Sorten von Bankazinn, welches nur $^4/_{10000}$ fremde Metalle enthält. Durch Oxydation von 201,877 Grm. Bankazinn, worin nach Abzug der direct bestimmten fremden Metalle 201,799 Grm. reines Zinn enthalten sind, erhielt er (als Summe von 20 Proben) 256,9896 Grm. Zinnoxyd. Hieraus berechnet sich Sn = 731,23 (oder 58,50).

Noch niedriger wurde das Atomgewicht bei der Oxydation von reinem Zinn (aus Zinnoxyd durch Reduction mit schwarzem Fluss und Kohle dargestellt) gefunden; 2,752 Grm. davon entsprachen 3,5104 Grm. Zinnoxyd, woraus Sn = 725,7 (oder 58,06).

Vlaanderen erhielt aus 100 Thln. reinem Zinn 127,56 und 127,43 Thle. Zinnoxyd, woraus Sn = 725,7 und 729,2 sich berechnet.

Obwohl diese Zahlen noch nicht die gehörige Sicherheit geben, so kann man doch 725 (oder 58,0) als eine dem wahren Atomgewichte nahe liegende Zahl annehmen.

Zirkonium. Nachdem Berzelius[4]) (1823) vergebens versucht hatte, zur Atomgewichtsbestimmung des Zirkoniums die auf nassem Wege bereitete Chlorverbindung des Metalls anzuwenden, welche jedoch keine constante Zusammensetzung zeigte, analysirte er schwefelsaure Zirkonerde, welche durch Eindampfen von Zirkonerde mit überschüssiger Schwefelsäure und Verdampfen des Ueberschusses dargestellt wurde. In fünf Analysen benutzte Berzelius den trockenen Weg; er trieb durch starkes Glühen, zuletzt unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, die Schwefelsäure aus und wog den Rückstand. Einmal analysirte er auf nassem Wege. Auf 100 Thle. Schwefelsäure fand er in dem Salz 75,74 bis 75,97 Thle. Zirkonerde, im Mittel 75,853. Nimmt man die atomistische Zusammensetzung der Zirkonerde $Zr\,O$ an, so berechnet sich aus obigen Versuchen Zr = 279,27. Für die Formel $Zr_2\,O_3$ ist $Zr = 279{,}27 \times {}^3/_2 = 418{,}9$ (wenn S = 200). Berzelius berechnete für S = 201,1: Zr = 420,0 (oder 33,6).

Hermann[5]) hat das auf trockenem Wege dargestellte Chlorzirkonium, $Zr_2\,Gl_3$, sowie basisches Chlorzirkonium, $2\,Zr_2\,O_3 + 3\,HGl$ (aus Zirkonen von dem Ilmengebirge) analysirt, und aus ersterem das Atomgewicht Zr = 415,9, aus letzterem die Zahl 417,8 abgeleitet, welche dem von Berzelius gefundenen Werthe so nahe liegen, dass sie als Bestätigung desselben angesehen werden können.

Basisch salzsaure Zirkonerde aus Hyacinthen von Ceylon bereitet, gab bei der Chlorbestimmung eine zu dem Atomgewichte 425,7 führende Zahl.

---

[1]) Annal. de chim. T. LXXX, p. 163. — [2]) Gilbert's Annalen. Bd. X, S. 235.
[3]) Scheik. Onderz. D. 5. p. 259; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 212; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVIII, S. 31. — [4]) Pogg. Annal. Bd. IV, S. 124 u. Bd. VIII, S. 186. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 77; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 240.

Digitized by Google

Nach L. Svanberg[1]) soll die Zirkonerde aus norwegischen Zirkonen ein Gemenge zweier Oxyde sein; sollte auch das von Berzelius und Hermann dargestellte Oxyd nicht homogen gewesen sein, so bedürfte es wiederholter Bestimmungen mit reinen Stoffen zur Feststellung des Atomgewichtes des Zirkoniums.

Die nach den vorhergehenden speciellen Angaben berechneten Atomgewichte oder Aequivalente stellen wir in einer Tabelle (Aequivalenttafel, Aequivalentscale) zusammen.

Atomgewichtstabelle.

		H = 1	O = 100	Formel der analys. Verbindung [2]).	Nach Versuchen von:
Aluminium	Al	13,6	170,4	Thonerde Al_2O_3	Berzelius
Antimon	Sb	120,3	1503,8	Antimonglanz SbS_3	Schneider
Arsen	As	75,0	937,5	Arsenchlorid $AsCl_3$	Pelouze und Berzelius
Barium	Ba	68,6	857,0	Bariumchlorid Ba Cl	Marignac, Pelouze
Beryllium	Be	7,0	87,5	Beryllerde Be_2O_3	Awdejew
Blei	Pb	103,6	1294,5	Bleioxyd PbO	Berzelius
Bor	B	11,0	137,5	Borsäure BO_3	Berzelius
Brom	Br	80,0	1000,0	Kaliumbromid KBr	Marignac
Calcium	Ca	20,0	250,0	Kalk CaO	Erdmann u. Marchand
Cer	Ce	46	575	Ceroxydul CeO	Marignac, Hermann
Chlor	Cl	35,5	443,75	Kaliumchlorid K Cl	Marignac, Penny, Maumené, Berzelius
Chrom	Cr	26,2	328,0	Chromsäure CrO_3	Péligot, Berlin
Didym	Di	48	600	Didymoxyd Di O	Marignac
Eisen	Fe	28,0	350,0	Eisenoxyd Fe_2O_3	Svanberg u. Norlin, Maumené, Erdmann u. Marchand, Berzelius
Erbium	E	—	—	—	—
Fluor	F	19,0	237,5	Calciumfluorid Ca F	Louyet
Gold	Au	196,0	2450,0	Goldchlorid $AuCl_3$	Levol, Berzelius
Jod	J	127,0	1587,5	Kaliumjodid K I	Marignac
Iridium	Ir	98,6	1232	Iridiumchlorid $IrCl_2$	Berzelius
Kadmium	Cd	56,0	700,0	Kadmiumoxyd CdO	v. Hauer
Kalium	K	39,0	487,5	Kaliumchlorid K Cl	Marignac, Penny, Maumené
Kobalt	Co	30,0	375,0	Kobaltoxydul Co O	Schneider
Kohlenstoff	C	6,0	75,0	Kohlensäure CO_2	Dumas u. Stass, Erdmann u. Marchand
Kupfer	Cu	31,7	396,6	Kupferoxyd Cu O	Erdmann u. Marchand
Lanthan	La	46	575	Lanthanoxyd La O	Marignac
Lithium	Li	6,5	82,5	Lithiumoxyd Li O	Berzelius
Magnesium	Mg	12,0	150,0	Magnesia Mg O	Scheerer u. Marchand
Mangan	Mn	27,6	344,5	Manganchlorür Mn Cl	Berzelius
Molybdän	Mo	46	575	Molybdänsäure MoO_3	Svanberg u. Struve, Berlin
Natrium	Na	23,0	287,5	Natriumchlorid Na Cl	Penny, Pelouze
Nickel	Ni	29,0	362,5	Nickeloxydul Ni O	Schneider
Niobium	Nb	—	—	—	—
Norium	No	—	—	—	—

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXV, S. 317.

[2]) Die angeführte Verbindung wurde entweder für sich, oder in zusammengesetzten Verbindungen mit anderen Körpern analysirt; oft wurde das Atomgewicht noch aus den Analysen anderer Verbindungen mit anderen Elementen abgeleitet.

Digitized by Google

		H = 1	O = 100	Formel der analys. Verbindung.	Nach Versuchen vo
Osmium . .	Os	100,0	1250,0	Osmiumchlorid $OsCl_2$	Berzelius, Fremy
Palladium .	Pd	53,0	662,5	Palladiumchlorür $PdCl$	Berzelius
Phosphor . .	P	31,0	387,5	Phosphorsäure PO_5	Schrötter
Platin . . .	Pt	99,0	1237,5	Platinchlorid $PtCl_2$	Berzelius, Andrews
Quecksilber .	Hg	100,0	1250,0	Quecksilberoxyd HgO	Erdmann u. Marcha
Rhodium . .	Rh	52	650	Rhodiumchlorid Rh_2Cl_3	Berzelius
Ruthenium .	Ru	52	650	Rutheniumchlorid Ru_2Cl_3	Claus
Sauerstoff . .	O	8,0	100	—	—
Schwefel . .	S	16,0	200,0	Zinnober HgS	Erdmann u. March Struve
Selen . . .	Se	39,5	493,75	Selenquecksilber $HgSe$	Berzelius, Sacc, Erdmann u. March
Silber . . .	Ag	108,0	1350,0	Silberchlorid $AgCl$	Marignac, Maumen Penny, Berzelius
Silicium . .	Si	21,3	266,5	Siliciumchlorid $SiCl_3$	Pelouze
Stickstoff . .	N	14,0	175,0	Salmiak NH_4Cl	Pelouze, Marignac, P
Strontium .	Sr	43,9	548,2	Strontiumchlorid $SrCl$	Pelouze
Tantal . . .	Ta	68,8	860,3	Tantalchlorid $TaCl_2$	H. Rose
Tellur . . .	Te	64,0	800,3	Kalium-Tellurbromid $KBr . TeBr_2$	v. Hauer
Terbium . .	Tr	—	—	—	—
Thorium . .	Th	59,5	743,9	Thorerde ThO	Berzelius
Titan . . .	Ti	25	312,5	Titanchlorid $TiCl_2$	Pierre
Uran . . .	U	60	750	Uranoxyd U_2O_3	Péligot
Vanadium .	V	68,5	856,7	Vanadsäure VO_3	Berzelius
Wasserstoff .	H	1,0	12,5	Wasser HO	Dumas, Erdmann u Marchand
Wismuth . .	Bi	104,0	1300,0	Wismuthoxyd Bi_2O_3	Schneider
Wolfram . .	W	92	1150	Wolframsäure WO_3	Schneider, Borch
Yttrium . .	Y	35	437,5	Yttererde YO	Berzelius
Zink	Zn	32,5	406,6	Zinkoxyd ZnO	A. Erdmann
Zinn	Sn	58,0	725,0	Zinnoxyd SnO_2	Mulder, Vlaanderen
Zirkonium .	Zr	33,5	418,9	Zirkonerde Zr_2O_3	Berzelius, Hermann

Zwischen den Atomgewichten der Elemente hat man verschiede Beziehungen aufzufinden geglaubt, welche wir hier zum Theil anfü ren. Die Ansicht, dass die Atomgewichte vieler Grundstoffe Vielfac von dem Gewichte eines Doppelatom Wasserstoffs seien, haben w schon oben ausführlich erörtert. Maumené hat für das Chlor, welch diese Beziehung zu dem Wasserstoff nicht zeigt, hervorgehoben, da das Gewicht eines Doppelatoms Chlor (35,5) ein Vielfaches von de Gewichte eines einfachen Atoms (0,5) Wasserstoff sei. Je klein die Einheit gewählt wird, um so mehr müssen sich natürlich alle Ato gewichte einem Vielfachen der Einheit nähern, so dass wir durch g ringe Veränderungen in den aus den Versuchen direct abgeleitet Zahlen ein Vielfaches von der kleineren Einheit erhalten können. I Resultate der Atomgewichtsbestimmungen sind aber in den meist Fällen noch nicht auf 0,25 Einheiten (wenn H = 1 gesetzt wird) g nau, was der Fall sein müsste, wenn die von Maumené angenomme Regelmässigkeit für die Atomgewichte im Allgemeinen nachgewies werden sollte.

Die Atomgewichte verschiedener Grundstoffe, welche direct aus d Versuchen abgeleitet sind, kommen einander so nahe, dass man zuwe len eine absolute Gleichheit derselben angenommen hat. Zum Th

Digitized by Google

findet dies für in den chemischen Eigenschaften einander ähnliche Elemente statt, z. B. Cer und Lanthan, Platin und Iridium, Rhodium und Ruthenium, Eisen und Mangan, zum Theil für solche, welche keine so nahen Beziehungen zu einander zeigen, Molybdän und Cer, Osmium und Quecksilber, Tantal Vanadium und Barium.

Andere Elemente, welche man wegen der Aehnlichkeit ihrer Verbindungen, gewöhnlich in Gruppen zusammenstellt, zeigen in einer gewissen Reihefolge nahezu gleiche Differenz der Atomgewichte.

Die Differenzen von etwa 24 zeigen: Calcium 20, Strontium 44, Barium 68, Schwefel 16, Selen 40, Tellur 64; eine Differenz von 16 zeigen Lithium 7,0, Natrium 23,0, Kalium 39,0; eine Differenz von 45 zeigen Chlor 35,5, Brom 80,5, Jod 125,5; eine Differenz von 44,5 zeigen Phosphor 31, Arsen 75,5, Antimon 120.

Alle diese Beziehungen finden nur statt, wenn man nicht die wirklich gefundenen Zahlen annimmt, sondern mehr oder weniger davon abweichende Atomgewichte vergleicht.

Andere Beziehungen, welche Kremers[1]) und Low[2]) angedeutet haben, führen wir nicht an, weil dieselben noch grössere Veränderungen in den angenommenen Atomgewichten nöthig machen, wenn sie überhaupt stattfinden sollen [3]).

A. S.

Atomtheorie nennt man eine Theorie, welche den Erfahrungsgesetzen über die Gewichtsverhältnisse der chemischen Verbindungen zur Erklärung dient. Diese aus den Versuchen abgeleiteten Gesetze, welche man unter der Bezeichnung stöchiometrische Gesetze oder Lehre von den chemischen Aequivalenten zusammenfasst, sind:

1) Die chemischen Verbindungen finden stets in demselben Gewichtsverhältniss statt, im Falle die Producte dieselben (physikalischen und chemischen) Eigenschaften besitzen. Solche Verbindungen haben daher immer und unter allen Umständen einerlei Zusammensetzung.

2) Wenn zwei Stoffe sich in mehreren Verhältnissen mit einander vereinigen, so stehen die mit derselben Menge des einen Stoffes (A) verbundenen Mengen des zweiten Stoffes (B) unter sich in einem sehr einfachen Verhältniss, welches z. B. durch die Zahlen:

$$1:2:3:4:5:6 \;.\;.\;.\;.\;.\;.$$

ausgedrückt werden kann. So verbinden sich:

100	Thle.	Stickstoff	mit	52,14	Thln.	Sauerstoff	zu	Stickoxydul,
100	„	„	„	104,28	„	„	„	Stickoxyd,
100	„	„	„	156,42	„	„	„	salpetriger Säure,
100	„	„	„	208,56	„	„	„	Untersalpetersäure,
100	„	„	„	260,70	„	„	„	Salpetersäure.

Die Zahlen 52,14, 104,28, 156,42, 208,56 und 260,70 verhalten sich aber zu einander wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Dieses Gesetz ist unter dem Namen Gesetz der vielfachen Verhältnisse (multiplen Proportionen) bekannt.

3) Die Mengen verschiedener Stoffe (A, B, C . . .), welche sich mit einer bestimmten Quantität eines Stoffes (Z) verbinden, vereinigen sich auch unter einander in denselben Gewichtsverhältnissen, oder in

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 56. — [2]) Silliman's American Journ. [2.] T. XVII, p. 387. — [3]) Ueber den Zusammenhang zwischen den Atomgewichten ähnlicher Elemente unter einander vergl. Lenssen: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 121.

Digitized by Google

Multiplen davon. Mit Einem Gewichts-Theil Wasserstoff vereinigen sich: 8 Gew.-Thle. Sauerstoff, 16 Gew.-Thle. Schwefel, 35,5 Gew.-Thle. Chlor, 6 Thle. Kohlenstoff. Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass 8 Gew.-Thle. Sauerstoff sich auch mit 16 Gew.-Thln. Schwefel, 35,5 Gew.-Thln. Chlor, 6 Thln. Kohlenstoff verbinden. Nach dem Gesetz der multiplen Proportionen sind ausserdem noch viele andere Verbindungen möglich, z. B. 35,5 Gew.-Thle. Chlor mit 3×8, 4×8, 5×8, 6×8, 7×8 Gew.-Thln. Sauerstoff, in welchen doch stets Multipla der angeführten Zahlen als die Gewichtsmengen der betreffenden Stoffe auftreten.

Dies ist das Gesetz der Aequivalente, insofern man die Gewichtsmengen verschiedener Körper, welche einander in den chemischen Verbindungen vertreten, chemische Aequivalente nennt.

Die im Vorhergehenden angeführten Gesetzmässigkeiten finden nicht nur bei den einfachen, sondern ebensowohl bei den zusammengesetzten Stoffen statt. Bei letzteren hat man aber ferner noch durch die Versuche das Gesetz gefunden:

4) Das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers ist gleich der Summe der Aequivalente seiner Bestandtheile. In der Chlorsäure sind 35,5 Gewichtstheile Chlor (1 Aeq. Chlor) mit $40 = 5 \times 8$ Gewichtstheilen Sauerstoff (5 Aeq. Sauerstoff) verbunden. In der Schwefelsäure sind 16 Gewichtstheile Schwefel (1 Aeq. Schwefel) mit $24 = 3 \times 8$ Gewichtstheilen Sauerstoff (3 Aeq. Sauerstoff) verbunden. Der Versuch hat nun gelehrt, dass $75{,}5 = (35{,}5 + 40)$ Gewichtstheile Chlorsäure mit $40 = (16 + 24)$ Gewichtstheilen Schwefelsäure äquivalent sind, d. h. einander in den Verbindungen zu ersetzen vermögen. Ein Gleiches gilt für die Basen.

Dalton [1]), welcher das Gesetz der vielfachen Verhältnisse zuerst entdeckte, und mit dem schon früher von Richter zum Theil nachgewiesenen Gesetz der Aequivalente in Verbindung brachte, suchte diese Gesetze durch eine Theorie zu erklären oder wenigstens zu versinnlichen, welche noch jetzt ziemlich allgemein angenommen ist. Nach dieser Theorie sind alle Körper nur bis zu einer gewissen Grenze theilbar, über welche hinaus eine Theilbarkeit nicht stattfinden kann. Die letzten Theile (Atome) eines Körpers sind gleich schwer und gleich gross, die Atome verschiedener Körper können verschieden gross und von verschiedenem Gewicht sein. Jedes Atom ist von einer Wärmesphäre umgeben, so dass zwischen den einzelnen Atomen keine unmittelbare Berührung stattfinden kann. Chemische Verbindungen entstehen durch inniges Aneinanderlagern der Atome verschiedener Körper zu einem zusammengesetzten Atome.

Diese Theorie erklärt völlig die oben angeführten Gesetze. Alle Verbindungen und Vertretungen können nämlich hiernach nur in dem Verhältnisse der Gewichte der Atome geschehen. Da ferner die Verbindungen nur in dem Verhältniss von

1	Atom	*A*	zu	1	Atom	*B*
1	„	*A*	:	2	„	*B*
1	„	*A*	:	3	„	*B*
2	„	*A*	:	3	„	*B*

u. s. w. stattfinden können, so werden auch die in den Verbindungen

[1]) A new System of Chemical Philosophy 1808.

Digitized by Google

enthaltenen Gewichte von B (berechnet auf das Gewicht von 2 Atomen A) sich wie 2 : 3 : 4 : 6 . . . verhalten.

Nicht weniger selbstverständlich ist es, dass das Aequivalent (oder vielmehr Atomgewicht) einer Verbindung durch die Summe der Aequivalente (oder Atomgewichte) der Bestandtheile ausgedrückt wird.

Wenn uns hiernach die relative Anzahl der in einer chemischen Verbindung enthaltenen Elementaratome bekannt wäre, so würde sich das relative Gewicht der Atome aus der bekannten Zusammensetzung berechnen lassen; oder wenn das relative Gewicht der Atome sich ausfindig machen liesse, so würde man aus der bekannten Zusammensetzung der Verbindungen das Verhältniss der darin enthaltenen Elementaratome berechnen können.

Dalton versuchte zuerst das relative Gewicht der Atome zu bestimmen, indem er von der Voraussetzung ausging, dass in den Verbindungen von zwei Bestandtheilen, welche sich nur in einem einzigen Verhältniss vereinigen, eine gleiche Anzahl beider Elementarbestandtheile enthalten sei. In dem Wasser nahm er hiernach ein Atom Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff verbunden an. In den neutralen Salzen nahm er ebenso gleichviel Atome Säure und Basis an.

Berzelius nahm (1815), gestützt auf Gay Lussac's Entdeckung der Gesetzmässigkeiten bei der Verbindung gasförmiger Körper, an, dass gleiche Volume der gasförmigen Elemente eine gleiche Anzahl Atome enthalten, und dass hiernach durch das specifische Gewicht dieser Gase, das relative Gewicht ihrer Atome ausgedrückt sei. Ferner stellte er noch den Grundsatz auf, dass in jeder Verbindung zweier Elemente von dem einen Bestandtheil 1 Atom enthalten sei. In dem Eisenoxyd nahm er hiernach 1 Atom Eisen mit 3 Atomen Sauerstoff, und in dem Eisenoxydul folglich 1 Atom Eisen und 2 Atome Sauerstoff an.

Eine andere Beziehung zwischen dem relativen Gewichte der Atome fanden Dulong und Petit (1819) in der specifischen Wärme der Elemente; sie ermittelten nämlich, dass die specifische Wärme der Elemente sich umgekehrt verhält wie die Atomgewichte, welche man denselben beilegen kann. Für viele Elemente zeigte sich diese Relation nach den von Berzelius angenommenen Atomgewichten anwendbar, für andere dagegen musste das Atomgewicht halbirt oder verdoppelt werden; man musste also doppelt so viele oder halb so viel Atome, als Berzelius gethan, in ihren Verbindungen annehmen.

Die Entdeckung Mitscherlich's (1820), dass die Körper von gleicher atomistischer Zusammensetzung, wenn auch verschiedene Elemente darin enthalten sind, gewöhnlich gleiche Krystallform (Isomorphismus) zeigen, lässt sich ferner als ein treffliches Mittel gebrauchen, die atomistische Zusammensetzung von Verbindungen durch die Analogie mit anderen Körpern von bekannter Atom-Anzahl herzuleiten.

Wir haben in dem Vorhergehenden gezeigt, wie man nacheinander zur Bestimmung der relativen Anzahl der in den Verbindungen enthaltenen Atome folgende Leitpunkte annahm.

1) Die möglichste Einfachheit der Verhältnisse;
2) das specifische Gewicht der Elemente im gasförmigen Zustande;
3) die specifische Wärme der Elemente;
4) die Isomorphie der Verbindungen.

Für gewisse Verbindungen führt die Berücksichtigung aller dieser

Digitized by Google

Verhältnisse zu derselben atomistischen Zusammensetzung, aber für die meisten leiten sich verschiedene atomistische Zusammensetzungen ab, je nachdem man die eine oder die andere Beziehung zur Richtschnur wählt. Wir wollen daher in dem Folgenden diese Verhältnisse näher betrachten, um den verschiedenen Werth derselben beurtheilen zu können.

Einfachheit des Verhältnisses der Atome. Im Falle ein Element sich nur in einem einzigen Verhältnisse mit anderen Elementen vereinigt, und die Verbindungen keine Beziehungen zu anderen Körpern von bekannter oder angenommener atomistischer Zusammensetzung zeigen, so lassen sich keine Gründe für die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten atomistischen Zusammensetzung anführen, und man kann mit gleichem Rechte jedes beliebige Verhältniss annehmen. In diesem Falle wird man wohl das einfachste Verhältniss 1 : 1 wählen, bis weitere Entdeckungen uns Beziehungen zu anderen Verbindungen gelehrt haben. So verhält es sich zum Theil mit der Beryllerde, Thorerde, Yttererde und anderen, welche man gewöhnlich aus gleichen Atomen Metall und Sauerstoff bestehend betrachtet, obwohl für einzelne, z. B. die Beryllerde, gewisse Analogien mit der Thonerde unverkennbar sind, welche für ein analoges Verhältniss der Atome in beiden Oxyden sprechen.

Ueberhaupt wird der Begriff Einfachheit des Verhältnisses zu eng begrenzt, wenn man denselben auf 1 : 1 einschränken wollte, und die Erfahrung hat gelehrt, dass die Verhältnisse 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3 ebenso häufig als ersteres vorkommen.

Specifisches Gewicht der Elemente im Gas- oder Dampfzustande. Die meisten Chemiker nehmen an, dass gleiche Volume der einfachen Gase (unter denselben Verhältnissen des Drucks und der Temperatur) die nämliche Anzahl von Atomen enthalten. Dies gilt nicht nur von den bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Elementen, sondern auch für die erst in höherer Temperatur den gasförmigen Zustand annehmenden Stoffe (z. B. Brom, Jod), da die Dämpfe keinen specifischen Unterschied von den Gasen zeigen.

Dieser Annahme zufolge drückt das Verhältniss der in einer Verbindung enthaltenen Gasvolume der Bestandtheile zugleich das Verhältniss der Atome derselben aus.

Bei den unmittelbar in Verbindung tretenden Gasen, wie Wasserstoff und Sauerstoff, Chlor u. a. lässt sich das Volumverhältniss unmittelbar beobachten, für andere aber aus der bekannten Zusammensetzung leicht berechnen, indem man das Gewicht der in der Verbindung enthaltenen Bestandtheile durch die Dampfdichte der betreffenden Körper dividirt.

Da übrigens nur die Dampfdichte weniger Elemente bekannt ist, so wird man nur für eine eingeschränkte Anzahl von Elementen das Gewicht der Atome diesem Grundsatz gemäss ableiten können.

Ausserdem gelangt man bei der Durchführung des Grundsatzes zu gewissen sehr unwahrscheinlichen Folgerungen. In der wasserfreien Schwefelsäure sind z. B. auf 40 Gew.-Thle. Schwefel 60 Gew.-Thle. Sauerstoff enthalten. Da das specif. Gewicht des Schwefeldampfes 6,636, das des Sauerstoffgases 1,106 ist, so berechnet sich das Volumverhältniss der Bestandtheile der Schwefelsäure in Gasform:

Schwefel	Sauerstoff	Volumverhältniss
$\frac{40}{6,636} = 6,03$	$\frac{60}{1,106} = 54,27$	$\frac{54,27}{6,03} = \frac{9}{1}$,

das Verhältniss der Atome wäre also 1 : 9; ebenso müssten in dem Schwefelwasserstoffgas auf 1 At. Schwefel 6 At. Wasserstoffgas enthalten sein. Wir wollen die weiteren Folgerungen, zu welchen man bei consequenter Durchführung dieses Atomverhältnisses der Verbindungen des Schwefels gelangt, nicht verfolgen, da das Angeführte die Chemiker zur Verwerfung des Princips für den Schwefel veranlasste.

Allerdings lassen sich auch gewichtige Gründe anführen, welche einen Ausnahmefall bei dem Schwefel annehmen lassen. Die Dampfdichte vieler Körper ist nämlich bei einer Temperatur, die nicht weit entfernt vom Kochpunkt des Körpers liegt, wechselnd und wird erst bei weit höher liegenden Wärmegraden constant, sowie überhaupt die Dämpfe vieler Körper erst in weit über dem Kochpunkt derselben liegenden Temperaturen mit den Gasen in den Eigenschaften völlig übereinstimmen. Noch wichtiger ist aber die Bemerkung, dass der Schwefel in der Wärme eine Veränderung erleidet und schon unterhalb seines Kochpunktes völlig in eine andere Modification verwandelt wird. Man kann nun annehmen, dass 3 At. Schwefel sich hierbei zu einem Atom verdichtet oder innig vereinigt haben, so dass in einem Volumen Schwefeldampf die dreifache Anzahl normaler Schwefelatome enthalten ist, wie in einem Volumen Sauerstoffgas. Nach dieser Hypothese würde also in der Schwefelsäure das Verhältniss der Atome wie 1 : 3 sein, wofür auch viele andere Gründe sprechen.

Aehnliche Abweichungen von der Regel finden bei dem Phosphordampf statt, dessen Dichte doppelt so gross ist, als aus dem anderweitig bestimmten Atomgewicht folgen würde. Aber auch der Phosphor erleidet in der Wärme eine wesentliche Veränderung.

Aus der Zusammensetzung der Oxyde des Quecksilbers und der Dichtigkeit des Quecksilberdampfes (6,87) berechnet sich das Atomverhältniss für das

	Quecksilber	Sauerstoff	Atomverhältniss
Quecksilberoxyd . .	$\frac{92,6}{6,87} = 13,5$	$\frac{7,4}{1,10} = 6,7$	$\frac{13,5}{6,7} = \frac{2}{1}$
Quecksilberoxydul .	$\frac{96,1}{6,87} = 14,0$	$\frac{3,9}{1,10} = 3,5$	$\frac{14,0}{3,5} = \frac{4}{1}$

Der Dampfdichte des Quecksilbers und der Zusammensetzung der Oxyde zufolge müssten also in dem Quecksilberoxyd 2 At. Quecksilber auf 1 At. Sauerstoff, in dem Oxydul 4 At. Quecksilber auf 1 At. Sauerstoff enthalten sein. Auch hier nimmt man gewöhnlich einen Ausnahmefall an, obgleich man, wohl ohne andere Analogien zu verletzen, dieses Atomverhältniss in den Verbindungen des Quecksilbers zu Grunde legen dürfte.

Da zur Ermittelung der Atomgewichte die Volumverhältnisse hiernach von den Chemikern nur für Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom und Jod berücksichtigt wurden, während bei dem Phosphor, Schwefel und Quecksilber dieselben unberücksichtigt blieben und für die grosse Mehrzahl der Elemente die Volumverhältnisse unbekannt sind und meist auch bleiben werden, so haben viele Chemiker der Betrachtung der Volumverhältnisse als Mittel zur Be-

Digitized by Google

stimmung der atomistischen Zusammensetzung jeden Werth abgesprochen.

Als einen wesentlichen Einwurf gegen die Volumtheorie konnte man anführen, dass nur bei den Elementen gleiche Gas-Volume gleich viele Atome enthalten, während in den Verbindungen die verschiedenartigsten Verhältnisse möglich sein sollten. Wir wissen aber nicht, ob die sogenannten Elemente wirklich aus gleichartigen Partikeln zusammengesetzt sind, oder ob sie nicht vielmehr ebenfalls wie die Verbindungen ungleichartige Bestandtheile enthalten. Ein bestimmter Unterschied zwischen den Elementen und den zerlegbaren Verbindungen möchte jetzt um so weniger nachgewiesen werden können, als wir viele zusammengesetzte Stoffe kennen, welche in ihren Verhältnissen durchaus den sogenannten Elementen entsprechen (Cyan, Kakodyl, Aethyl u. s. w.) mit dem Unterschiede, dass sie in nähere Bestandtheile zerlegt werden können, was bei den Elementen bis jetzt nicht nachzuweisen ist. In dieser Beziehung haben jedoch Gerhardt und Laurent einen Schritt weiter gethan, indem sie auch für die Verbindungen eine gleiche Anzahl zusammengesetzter Atome in gleichem Gas-Volumen annahmen, ähnlich wie für die sogenannten Elemente gleiche Anzahl von Atomen in gleichem Gas-Volumen angenommen wurde. Wenn wir uns der chemischen Zeichen als Ausdruck für die Atome bedienen, so enthalten 2 Volumeinheiten $H\frown H$; $O\frown O$; $Cl\frown Cl$; $Br\frown Br$; $J\frown J$; $N\frown N$; H_2O; ClH; BrH; JH; NH_3; N_2O; NO_2; NHO_3; JCl; $BrCl$; PCl_3; CO; CO_2.

In gleicher Weise kann man für die meisten organischen Verbindungen annehmen, dass das Atom derselben im gasförmigen Zustande zwei Volumeinheiten bildet. Die sogenannten Elemente wären hiernach im freien Zustande Verbindungen gleichartiger Atome unter sich, welche einzeln sich nicht darstellen lassen, wohl aber in Verbindungen enthalten sein können. Der freie Wasserstoff z. B. enthielte 1 At. Wasserstoff in Verbindung mit 1 At. Wasserstoff; der Chlorwasserstoff in gleicher Weise 1 At. Wasserstoff und 1 At. Chlor. Diese Betrachtungsweise ist wesentlich darin von den älteren unterschieden, dass in 1 At. Chlorwasserstoff nur halb soviel Chlor- und Wasserstoffatome angenommen werden, als in dem freien Chlor oder Wasserstoff. Inzwischen müssen hierbei doch ausser den früher erwähnten noch einige weitere Ausnahmen von der Regel angeführt werden, so bildet die Atomeinheit Salmiak, Phosphorsuperchlorid u. a. 4 Volume im gasförmigen Zustand, ohne dass es möglich wäre die halbe Anzahl von Atomen darin anzunehmen. Auch unter den organischen Verbindungen war Gerhardt genöthigt einige Ausnahmen anzunehmen.

Die specifische Wärme der einfachen Körper steht, nach Dulong und Petit's Gesetz, im umgekehrten Verhältniss zu den Atomgewichten, mithin ist das Product des Atomgewichts mit der specifischen Wärme (oder die specifische Wärme der Elementaratome) für alle Elemente eine constante Zahl.

Die Versuche, aus welchen Dulong und Petit das Gesetz ableiteten, betrafen indessen nur eine kleine Anzahl von Elementen, und machten ferner gewisse Veränderungen in den Atomgewichten nöthig, ohne welche die Gesetzmässigkeit nicht stattfand.

Regnault bestimmte später für eine weitere Anzahl von Elementen die specifische Wärme und fand, dass die von Dulong und Petit

Digitized by Google

hervorgehobene Beziehung derselben zu dem Atomgewicht für die meisten Elemente stattfinde, insofern wenigstens das Product des Atomgewichts (für O = 100) mit der specifischen Wärme für alle Elemente zwischen 36 und 41 fiel, wonach also keine absolute Gleichheit, aber doch eine gewisse Annäherung stattfand. Eine solche absolute Gleichheit ist schon deshalb nicht möglich, weil für verschiedene Temperaturen die specifische Wärme der Körper sich ändert und somit nur für eine bestimmte Temperatur das Gesetz völlig richtig sein könnte. Regnault erklärt diesen geringen Unterschied durch die Annahme, dass die specifische Wärme nicht nur die Wärmemenge sei, welche zur Temperaturerhöhung des Atoms verwendet werde, sondern ausserdem auch die Wärmemenge begreife, welche bei der Ausdehnung des Körpers verschwinde oder Molekularveränderungen bewirke.

Auch in neuerdings veröffentlichten Versuchen [1]) fand Regnault in ähnlicher Weise, dass die specifische Wärme der Atome der einfachen Körper nahezu gleich gross sei, und brachte durch genauere Bestimmung einige früher angenommene Ausnahmen zum Verschwinden.

Wir führen zur Nachweisung dieses Verhältnisses folgende Tabelle an:

	Spec. Wärme	Atomgewicht (Aequivalent)	Product beider
Aluminium	0,2143	170,4	36,6
Antimon	0,0507	1503,8	76,2 : 2 = 38,1
Arsen	0,0814	937,5	76,3 : 2 = 38,1
Blei	0,0314	1294,5	40,6
Brom (festes) . . .	0,0843	1000	84,3 : 2 = 42,1
Eisen	0,1138	350,0	39,8
Gold	0,0324	2450	79,4 : 2 = 39,7
Jod	0,0541	1587,5	85,6 : 2 = 42,8
Iridium	0,0363	1232 (?)	44,7
Kadmium	0,0567	700,0	39,7
Kalium	0,1696	487,5	82,6 : 2 = 41,3
Kobalt	0,1069	375,0	40,1
Kohlenstoff (Kohle) .	0,2411	75,0	18,1 × 2 = 36,2
Kupfer	0,0951	396,6	37,8
Mangan	0,1441	344,5	40,7
Natrium	0,2934	287,5	84,2 : 2 = 42,1
Nickel	0,1109	362,5	40,2
Osmium	0,0306	1250	38,2
Palladium	0,0593	662,5	39,3
Phosphor	0,20	387,5	77,5 : 2 = 38,7
Platin	0,0324	1237,5	40,4
Quecksilber	0,0333	1250,0	41,6
Rhodium	0,0541	650	35,2
Schwefel	0,2026	200	40,5
Selen	0,0762	493,75	37,5
Silber	0,0570	1350	76,9 : 2 = 38,5
Tellur	0,0474	800,3	37,9
Wismuth	0,0308	1300	40,0
Wolfram	0,0364	1150	41,9
Zink	0,0955	406,6	39,8
Zinn	0,0562	725	40,7

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVI, p. 257; Pogg. Annal. Bd. XCVIII, S. 396.

Digitized by Google

Ausser den angeführten starren und flüssigen Körpern zeigen auch die permanent gasförmigen Elemente unter sich verglichen, dass bei ihnen die specifische Wärme sich umgekehrt wie das Atomgewicht verhält, indem nämlich dieselben für gleiche Volume gleiche specifische Wärme zeigen.

In der angeführten Tabelle findet man, dass das Product der specifischen Wärme mit dem Atomgewicht eine um etwa 40 schwankende Zahl ist, wenn man für Antimon, Arsen, Brom, Gold, Jod, Phosphor das Atomgewicht halb so gross als das Aequivalent annimmt, wie dies auch gewöhnlich geschieht, und ausserdem die Atomgewichte des Silbers, Kaliums und Natriums halb so gross wie gewöhnlich (das Aequivalent) setzt, die Formel der Oxyde also K_2O, Na_2O, Ag_2O schreibt, ferner noch das Atomgewicht des Kohlenstoffs doppelt so hoch wie gewöhnlich annimmt und die atomistische Formel der Kohlensäure CO_4 schreibt. In Betreff des Kohlenstoffs ist zu erwähnen, dass die verschiedenen Modificationen desselben bedeutende Unterschiede hinsichtlich der specifischen Wärme zeigen; so wurde die der Holzkohle zu 0,244 bestimmt, während die des Diamants sich zu 0,1469 ergab (Regnault).

Die specifische Wärme fand Regnault für glasiges Selen 0,103; für krystallinisches Selen 0,076 bei Temperaturen über 0°. Dagegen giebt Regnault an, dass er für glasiges und krystallinisches Selen für Temperaturen unter 0° dieselbe specifische Wärme (0,075) gefunden habe.

Wollte man das von Dulong und Petit aufgestellte Gesetz als entscheidenden Grundsatz für die Wahl der atomistischen Zusammensetzung der Verbindungen wählen, so würde man nur wenige Aenderungen in den jetzt gewöhnlich angenommenen Atomgewichten anbringen müssen, welche dazu keineswegs mit anderen Erfahrungen im Widerspruch stehen. Dagegen wäre für eine nicht kleine Anzahl von Elementen (z. B. Lithium, Barium, Strontium, für die meisten sogenannten Erdmetalle, und Fluor, Bor und Silicium) eine Entscheidung nach diesem Grundsatz vorläufig unmöglich, bis die specifische Wärme dieser Elemente ermittelt wäre.

Die Isomorphie der Verbindungen. Die von Mitscherlich entdeckte Thatsache, dass man in den Verbindungen gewisse Bestandtheile durch andere (in welchen beiden man nach den im Vorhergehenden erwähnten Grundsätzen gleiche Anzahl von Atomen annimmt) ersetzen kann, ohne dass eine Aenderung der Krystallform stattfindet, wird häufig als ein Mittel zur Erkennung der atomistischen Zusammensetzung solcher Verbindungen angewendet. In dem Salz $\left.\begin{matrix} MgO.SO_3 \\ KO.SO_3 \end{matrix}\right\} + 6HO$ kann man z. B. das Magnesium durch Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Kadmium oder Zink ohne wesentliche Formveränderung ersetzen, und die dazu erforderlichen Quantitäten dieser Metalle stehen in dem Verhältniss der anderweitig ermittelten Atomgewichte. Man kann ebenso das Kalium durch Natrium und den Schwefel durch Selen in dem Verhältniss der Atomgewichte ganz oder theilweise ersetzen.

Wenn dieses am obigen Beispiel nachgewiesene Gesetz allgemeine Gültigkeit hätte und ferner alle Verbindungen von gleicher Krystallform eine entsprechende atomistische Zusammensetzung hätten, so würde man, ausgehend von gewissen anderweitig bekannten oder ange-

Digitized by Google

nommenen atomistischen Zusammensetzungen, die der einander isomorphen Stoffe ermitteln können.

Eisenoxyd und Thonerde sind isomorph und ersetzen einander auch in dem Alaun ohne Formveränderung; wir haben demnach Grund, in beiden dieselbe atomistische Zusammensetzung anzunehmen. Da das Eisen zwei basische Oxyde bildet, in welchen die Sauerstoffmengen sich wie $1 : 1^1/_2$ oder wie $2 : 3$ verhalten, so kann man die Formeln der Oxyde FeO_2 und FeO_3 oder FeO und Fe_2O_3 schreiben. Für die letzte Annahme spricht die Isomorphie des Eisenoxyduls mit Magnesia, Manganoxydul, Zinkoxyd und Kupferoxyd, welche wieder mit anderen Verbindungen in Beziehung stehen. Die Formel des Eisenoxyds ist also, wenn man die erwähnten Verbindungen im Zusammenhange betrachtet, Fe_2O_3, und die entsprechende Formel Al_2O_3 wird man daher auch für die Thonerde wählen.

Das Zinn bildet zwei Oxyde, deren Sauerstoffgehalt (auf die gleiche Menge Metall berechnet) sich wie $1 : 2$ verhält. Die Einfachheit, sowie die specifische Wärme des Zinns haben die Chemiker bewogen, die Formeln der Oxyde SnO und SnO_2 anzunehmen. Da die Titansäure (Rutil) mit dem Zinnoxyd isomorph ist, so nimmt man für sie die gleiche atomistische Zusammensetzung, daher die Formel TiO_2 an.

Wie werthvolle Wahrscheinlichkeitsgründe die Isomorphie auch zur Auffindung der atomistischen Zusammensetzung der Verbindungen und somit des Atomgewichts der Elemente liefert, so darf man doch in isomorphen Verbindungen keineswegs immer eine gleiche Anzahl von Atomen voraussetzen. Abgesehen davon, dass viele Körper, zwischen welchen wir gegenwärtig gar keine Beziehungen bemerken, dieselbe Krystallform zeigen (z. B. Borax und Augit, Zinkvitriol und Antimonglanz), giebt es viele nahe übereinstimmende Stoffe, welche nicht nur dieselbe Krystallform besitzen, sondern auch gemeinschaftlich krystallisiren, ohne dass sie dieselbe Anzahl von Atomen enthalten. Dies gilt z. B. für Ammoniak- und Kalisalze, wovon die ersten, ausser dem in beiden gemeinsamen Bestandtheil, 2 At. Stickstoff und 8 At. Wasserstoff, letztere dagegen 1 (oder wenn man will 2) At. Kalium enthalten. Die zur Erklärung dieses Verhaltens aufgestellte Theorie, dass NH_4 ein zusammengesetztes Radical sei, welches das Kalium isomorph vertreten könne, räumt die Thatsache, dass isomorphe Verbindungen eine ungleiche Atomanzahl enthalten können, nicht weg. Ebenso verhält es sich mit dem salpetersauren Natron und Kalkspath, welche beide dieselbe Form besitzen, während ihre atomistische Zusammensetzung durch die Formeln NaO_6N_2 und CaO_3C gewöhnlich ausgedrückt wird. Verdoppelt man indessen die letzte Formel und halbirt das Atomgewicht des Natriums, wozu man nach der specifischen Wärme desselben Grund hat, so erhalten beide Stoffe die entsprechenden Formeln:

$$Na_2O_6N_2 \text{ und } Ca_2O_6C_2.$$

Obwohl sich also für diese beiden Stoffe durch eine geeignete Wahl der Atomgewichte die gleiche Gestalt mit entsprechender Zusammensetzung in Verbindung bringen lässt, so ist dies doch nicht immer möglich. Viele sogenannte homologe Verbindungen, z. B. essigsaures und buttersaures Kupferoxyd, $C_4H_3O_4Cu + aq.$ und $C_8H_7O_4Cu + aq.$, haben die gleiche Form und gewisse Bestandtheile gemeinsam, während andere Bestandtheile in ungleicher Anzahl von Atomen vorhanden sind.

Man wird hiernach es ebensowenig für bewiesen ansehen können,

Digitized by Google

dass das überchlorsaure Kali und übermangansaure Kali, weil sie gleiche Form besitzen, auch die gleiche Anzahl von Atomen enthalten müssten, und dass, wenn für letzteres die Formel KO_8Mn_2 gültig sei, ersteres KO_8Cl_2 sein müsse und nicht etwa KO_8 Ɇl sein könne.

Die Betrachtung der Verhältnisse der Isomorphie zeigt daher, dass sie in Bezug auf die atomistische Zusammensetzung der Verbindungen werthvolle Aufschlüsse liefern kann, ohne dass sie jedoch im Stande wäre, für sich allein über die Anzahl der Atome in einer Verbindung zu entscheiden.

In neuerer Zeit hat man noch viele andere Verhältnisse bei der Entscheidung über die atomistische Zusammensetzung berücksichtigt, so z. B. die Siedepunkte flüchtiger Verbindungen, das Atomvolumen der festen und flüssigen Stoffe, ohne dass es jedoch möglich gewesen wäre, so entscheidende Beweisgründe aufzufinden, dass man der Willkürlichkeiten enthoben wäre. Wir müssen es im Gegentheil aussprechen, dass unsere Ansichten von der atomistischen Zusammensetzung der Verbindungen, und somit auch die Atomgewichtszahlen der Elemente grossentheils willkürlich sind, oder auf einem Uebereinkommen beruhen, woraus es sich denn erklärt, warum eine so grosse Verschiedenheit in den verschiedenen chemischen Lehrbüchern zu bemerken ist.

Bevor wir schliessen, wollen wir noch auf die von Williamson, Gerhardt und Laurent zuerst angewendeten Atomgewichte aufmerksam machen, da dieselben eine weitere Verbreitung gefunden haben. Gerhardt drückt die atomistische Zusammensetzung des Wassers durch H_2O aus und führt als Beweis dafür die Thatsache an, dass in dem Wasser nach und nach 1 oder 2 At. Wasserstoff durch Metalle oder andere Radicale vertreten werden könne, wodurch man also RHO oder R_2O erhalte. Alle basischen Oxyde haben nach Gerhardt und Laurent die Formel R_2O und auch für die gewöhnlich als R_2O_3 betrachteten sogenannten Sesquioxyde nehmen sie die gleiche atomistische Zusammensetzung an. Für diejenigen Oxyde, welchen man gewöhnlich die Formel RO giebt, halbiren sie also das Atomgewicht des Metalles, während für die Sesquioxyde das Atomgewicht auf $^1/_3$ des gewöhnlichen angenommenen Gewichts gesetzt wird. Diejenigen Metalle, welche zwei basische Oxyde, wie das Eisen oder Kupfer, bilden, haben daher in den verschiedenen Metallsalzen ein verschiedenes Atomgewicht und erhalten daher auch verschiedene Zeichen z. B. Fe = 28, fe = ($^2/_3$ 28 =) 18,7; Cu = 31,7, cu = ($^1/_2$ 31,7 =) 15,8.

Da Gerhardt nicht das Gewicht eines Doppelatoms, sondern das Gewicht eines Atoms Wasserstoff gleich 1 setzt, so erhält er für folgende Atomgewichte die Werthe: H = 1, O = 16, S = 32, Cl = 35,5, Br = 80, J = 127, P = 31, C = 12, K = 39, Na = 23, Ca = 20, Mg = 12 Fe = 28, fe = 18,7. Im Allgemeinen bleibt also das Atomgewicht der Metalle, des Chlors, Broms, Jods, Phosphors, Stickstoffs unverändert, während die Atomgewichte des Sauerstoffs, Schwefels, Selens und Kohlenstoffs verdoppelt sind. *A. S.*

Atomvolum ist eine oft gebrauchte, aber streng genommen weniger passende Bezeichnung für die relativen Volume, welche solchen Massen verschiedener Substanzen, die den Aequivalentgewichten oder Atomgewichten proportionirt sind, entsprechen. Die für diesen Begriff mindestens ebenso gebräuchliche Bezeichnung ist: specifisches Volum; andere dafür vorgeschlagene Benennungen sind: Aequi-

Digitized by Google

valentvolum, Molecularvolum, welche Namen alle mit Atomvolum oder specifischem Volum gleichbedeutend genommen werden.

Die Aequivalentgewichte oder Atomgewichte geben die Gewichtsverhältnisse an, nach welchen sich die Körper zu chemischen Verbindungen vereinigen. Die Atomvolume geben die Volume an, welche jene Gewichte erfüllen, oder sie geben an, nach welchen Volumverhältnissen die Körper zu chemischen Verbindungen sich vereinigen.

Wenn die Aequivalent- oder Atomgewichte zweier Körper sich verhalten wie A zu B, ihre specifischen Gewichte wie a zu b, so verhalten sich die Volume, welche durch jene Atomgewichte A und B erfüllt werden, wie $\frac{A}{a}$ zu $\frac{B}{b}$; letztere Quotienten geben die Atomvolume; das Atomvolum eines Körpers ist also ausgedrückt durch den Quotienten aus seinem specifischen Gewicht in sein Atomgewicht.

Es ist unmöglich, die Eigenschaften eines einzelnen Atoms eines Körpers unmittelbar zu untersuchen. Auf das Verhältniss der Gewichte der einzelnen Atome zweier verschiedener Körper kann man aus dem Verhältniss der Gewichte grösserer Mengen von beiden schliessen, wenn man Grund hat, in jeder dieser grösseren Mengen gleichviel einzelne Atome anzunehmen, oder wenn die Voraussetzung gerechtfertigt ist, dass die Anzahl der einzelnen Atome in der einen grösseren Menge zu der in der anderen in einem einfachen und bekannten Verhältnisse stehe. Das specifische Gewicht lässt sich gleichfalls nicht für einzelne Atome, sondern nur für grössere Mengen oder Aggregate von Atomen bestimmen, aber während man bezüglich des Atomgewichts auf das Verhältniss der Gewichte einzelner Atome verschiedener Körper schliessen kann, ist dieses bezüglich des specifischen Gewichts nicht ebenso der Fall. In jedem Aggregat von Atomen berühren sich diese nicht unmittelbar, sondern sie sind durch Zwischenräume — nach der gewöhnlichen Annahme durch Wärmesphären, welche jedes einzelne Atom umgeben — getrennt. Das Vorhandensein dieser Zwischenräume hat keinen Einfluss auf das Gewicht des Aggregats von Atomen, wohl aber einen auf das Volum und mithin auf das specifische Gewicht desselben. Während man für solche Massen zweier Körper, für welche die Voraussetzung eines Gehaltes an gleichviel Atomen gerechtfertigt erscheint, das Verhältniss der absoluten Gewichte der Massen auch als das der Atomgewichte beider Körper betrachten kann, darf das Verhältniss der specifischen Gewichte der Massen als das der specifischen Gewichte der einzelnen Atome nur dann betrachtet werden, wenn die Zwischenräume im Vergleich zu dem Volum der Atome selbst verschwindend klein sind, oder wenn bei jedem der Körper die Grösse der Zwischenräume zu dem von den Atomen selbst erfüllten Raume in demselben Verhältnisse steht. Aber es ist kein Anhaltspunkt vorhanden, zu bestimmen, wann man einen der beiden letzteren Umstände voraussetzen dürfte. Die Quotienten aus den beobachteten specifischen Gewichten in die Atomgewichte geben somit nicht das Verhältniss der Volume je eines Atoms der verschiedenen Körper, sondern nur das der Volume solcher Quantitäten, welche durch die Atomgewichte ausgedrückt werden und mithin eine gleich grosse Anzahl Atome einschliessen; diese Volume aber sind ausser durch den Raum der Atome

Digitized by Google

selbst auch noch durch die sie umhüllenden Wärmesphären erfüll Der als Atomvolum bezeichnete Quotient aus dem specifischen Gewicl in das Atomgewicht lässt sich also nur betrachten als das relativ Volum eines einzelnen Atoms sammt der es umgebenden Wär mesphäre, nicht als das relative Volum des einzelnen Atoms für sic

Es ist klar, dass bei jeder veränderten Ansicht über die Zah durch welche das Atomgewicht eines Körpers auszudrücken ist, auc das Atomvolum sich anders ergeben wird; die Atomvolume werde durch andere Zahlen ausgedrückt, wenn man von Atomgewichten au geht, die sich auf O = 100 beziehen, als wenn man solche zu Grunc legt, die sich auf O = 8 oder H = 1 beziehen. Von den letztere auf H = 1 bezogenen Atomgewichten, gehen wir bei der folgend Darstellung aus.

Ebenso wird das Atomvolum eines Körpers durch verschiede Zahlen ausgedrückt, wenn man das specifische Gewicht des Körpe auf das verschiedener anderer Substanzen als Einheit bezieht. W nehmen hier, wie gewöhnlich, die specifischen Gewichte der gas- ur dampfförmigen Körper auf das der atmosphärischen Luft als Einhei die specifischen Gewichte der flüssigen und festen Körper auf das d Wassers als Einheit bezogen an. Es ist klar, dass alsdann — je nac der gemeinsamen Einheit für die Zahlen, welche das specifische G wicht ausdrücken — auch nur die Atomvolume der Gase und Dämp unter sich, und nur die Atomvolume der flüssigen und festen Körp unter sich vergleichbar sind, nicht aber die Zahlen für die Atomvo lume der Gase und der flüssigen oder festen Körper.

Die Zahlen für die Atomvolume sind natürlich nur relative, si drücken nur ein Verhältniss aus und jede hat nur in Beziehung a eine andere eine Bedeutung. Das Atomgewicht des Schwefels ist 1 sein specifisches Gewicht 2,07, das Atomgewicht des Bleies ist = 103, sein specifisches Gewicht = 11,33, die Atomvolume von Schwefel un Blei verhalten sich wie $\frac{16}{2,07}$ zu $\frac{103,7}{11,33}$ oder wie 7,7 zu 9,2. Eine b stimmtere, aber willkürlichere Bedeutung erhalten die Zahlen für di Atomvolume, wenn man die Atomgewichte sich auf eine bestimmt Einheit bezogen denkt. Bezieht man diese z. B. auf Gramme (so das die Atomgewichte 16 für Schwefel und 103,7 für Blei ausdrücke dass sich 16 Gramm Schwefel mit 103,7 Grm. Blei verbinden), s bedeuten die Zahlen für die Atomvolume Cubikcentimeter (da da specifische Gewicht für jede feste oder flüssige Substanz angiebt, wie viel Gramm Ein Cubikcentimeter derselben wiegt); 16 Grm. Schwe fel erfüllen (bei gewöhnlicher Temperatur) einen Raum von 7,7 Cubik centimeter, 103,7 Gramm Blei einen Raum von 9,2 Cubikcentimeter mit 7,7 Cubikcentimetern Schwefel verbinden sich 9,2 Cubikcentime ter Blei zu Schwefelblei.

Der Begriff des Atomvolums geht aus der gleichzeitigen Betrach tung des Atomgewichts und des specifischen Gewichts hervor und drückt das zwischen beiden stattfindende Verhältniss aus. Es sind somit in diesem Artikel die Gesetzmässigkeiten zu besprechen, welch hinsichtlich der Beziehungen zwischen Atomgewicht und specifischem Gewicht erkannt worden sind; es sind die Versuche zu erwähnen welche man gemacht hat, um Beziehungen zwischen den Atomvolu men der Verbindungen und denen ihrer Bestandtheile nachzuweisen.

Digitized by Google

Höchst einfache Beziehungen zwischen specifischem Gewicht und Atomgewicht oder Regelmässigkeiten bezüglich des Atomvolums sind bei gasförmigen Körpern, zuerst durch Gay-Lussac's Untersuchungen, festgestellt, deren Erörterung hier zunächst folgen mag.

Atomvolum gasförmiger Substanzen.

Die Atomvolume gasförmiger, unzerlegter wie zusammengesetzter, Substanzen sind entweder gleich gross oder sie stehen in einfachen Verhältnissen zu einander. Beispielsweise folgen hier die Atomvolume der unzerlegten Körper, deren specifisches Gewicht im gasförmigen Zustande man kennt, und einiger Verbindungen.

Substanz	Formel	Atom-gewicht	Specif. Gew. (Luft = 1)	Atomvolum
Schwefel	S	16	6,639	2,41
Sauerstoff	O	8	1,108	7,22
Phosphor	P	31	4,294	7,22
Arsen	As	75	10,388	7,22
Arsenige Säure . . .	$As\,O_3$	99	13,713	7,22
Wasserstoff	H	1	0,0693	14,44
Stickstoff	N	14	0,969	14,44
Chlor	Cl	35,5	2,458	14,44
Brom	Br	80	5,540	14,44
Jod	I	127,1	8,802	14,44
Cyan	$C_2\,N$	26	1,801	14,44
Quecksilber	Hg	100	6,925	14,44
Wasser	H O	9	0,623	14,44
Schwefelwasserstoff . .	H S	17	1,177	14,44
Kohlensäure	$C\,O_2$	22	1,524	14,44
Zinnchlorid	$Sn\,Cl_2$	129	8,933	14,44
Stickoxydul	N O	22	1,524	14,44
Stickoxyd	$N\,O_2$	30	1,039	28,88
Chlorwasserstoff . . .	H Cl	36,5	1,264	28,88
Ammoniak	$N\,H_3$	17	0,589	28,88
Chloräthyl	$C_4\,H_5\,Cl$	64,5	2,233	28,88
Essigsäure	$C_4\,H_4\,O_4$	60	2,078	28,88
Cyanwasserstoff . . .	$C_2\,N\,H$	27	0,935	28,88
Valeriansaures Aethyl .	$C_{14}\,H_{14}\,O_4$	130	4,501	28,88

Ein Atomgewicht irgend einer gas- oder dampfförmigen Substanz erfüllt also einen ebenso grossen Raum, wie ein Atomgewicht Sauerstoff unter denselben Umständen (demselben Druck und derselben Temperatur), oder einen Raum, welcher zu dem eines Atomgewichts Sauerstoff in einem einfachen Verhältnisse steht. Bei einzelnen Körpern, z. B. Säuren aus der Reihe $C_n H_n O_4$, Camphorarten, Phosphorchlorid u. a., zeigt sich erst bei Temperaturen, welche bedeutend hoch über dem Siedepunkt liegen, ein constantes und einfaches Verhältniss zwischen dem von 1 Atomgewicht der Substanz und dem von 1 Atomgewicht Sauerstoffgas erfüllten Raum; bei anderen, z. B. den Alkohol- und den Aetherarten, schon bei Temperaturen, welche dem Siedepunkte nahe liegen. Bei organischen Verbindungen ist es in der Regel der Fall, dass ein Atomgewicht derselben im Gaszustand einen viermal so grossen Raum einnimmt, als ein Atomgewicht Sauerstoff unter denselben Umständen, oder, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, dass ein Atomgewicht im Gaszustand auf 4 Volume condensirt ist.

Digitized by Google

Atomvolum starrer und flüssiger Substanzen.

Atomvolum starrer und flüssiger Elemente.

Das Atomvolum der starren und flüssigen Elemente (letztere sind mit einem Sternchen bezeichnet), welche in Beziehung auf ihr specifisches Gewicht genauer bekannt sind, ist in nachfolgender Tabelle gegeben.

Substanz	Atom-gewicht	Specifisches Gewicht (Wasser = 1)	Atom-volum
Aluminium	13,7	2,5 — 2,67 Wöhler; 2,56 — 2,67 Deville	5,3
Antimon	120,3	6,72 Marchand und Scheerer, Kopp	17,9
Arsen	75	5,63 Karsten; 5,67 Herapath	13,3
Beryllium	4,7	2,1 Debray	2,2
Blei	103,7	11,39 Karsten; 11,33 Kopp	9,2
*Brom	80	3,19 Pierre; 2,99 Löwig	25,8
Calcium	20	1,58 Bunsen	12,6
*Chlor	35,5	1,33 Faraday	26,7
Chrom	26,7	7,01 Bunsen und Frankland	3,8
Eisen	28	7,84 Broling; 7,79 Karsten	3,6
Gold	197	19,34 G. Rose; 19,26 Brisson	10,2
Jod	127,1	4,95 Gay-Lussac	25,7
Iridium	99	21,80 Hare	4,5
Kadmium	56	8,69 Stromeyer; 8,45 Kopp	6,5
Kalium	39,2	0,86 Gay-Lussac und Thénard	45,6
Kobalt	29,5	8,49 Brunner; 8,51 Berzelius	3,5
Kohlenstoff	6	Diamant: 3,52 Brisson	1,7
		Graphit: 2,33 Karsten; 2,27 Regnault	2,6
Kupfer	31,7	8,95 Marchand und Scheerer; 8,93 Kopp	3,6
Lithium	6,5	0,59 Bunsen	11,0
Magnesium	12	1,74 Bunsen; 1,70 Kopp	6,9
Mangan	27,6	8,03 Bachmann; 8,01 John	3,5
Molybdän	46	8,62 — 8,64 Bucholz	5,3
Natrium	23	0,97 Gay-Lussac und Thénard	23,7
Nickel	29,6	8,60 Brunner; 8,82 Tupputi	3,4
Palladium	53,3	11,80 Wollaston	4,6
Phosphor	31	gelber: 1,84 Schrötter; 1,83 Kopp	16,8
		rother: 1,96 Schrötter	15,8
Platin	98,7	21,5 Wollaston, Berzelius	4,6
*Quecksilber	100	13,60 Regnault, Kopp	7,4
Rhodium	52,2	11,0 Wollaston; 11,2 Cloud	4,7
Schwefel	16	rhombisch: 2,07 Marchand und Scheerer, Kopp	7,7
		monoklinometrisch 1,98 Marchand und Scheerer	8,1
Selen	39,5	amorph: 4,28 Schaffgotsch	9,2
		körnig: 4,80 Schaffgotsch	8,2
Silber	108,1	10,4 Karsten; 10,57 G. Rose	10,2
Silicium	21,3	2,49 Wöhler	8,5
Strontium	43,8	2,54 Bunsen	17,2
Tellur	64,2	6,24 Berzelius; 6,18 Löwe	10,3
Uran	60	18,4 Péligot	3,3
Wismuth	208	9,80 Marchand und Scheerer; 9,78 Kopp	21,2
Wolfram	92	17,2 Allen und Aiken; 17,5 — 18,3 Wöhler	5,3
Zink	32,6	7,13 Kopp; 7,1 — 7,2 Bolley	4,6
Zinn	58	7,29 Karsten; 7,30 Kopp	8,0

Die Atomvolume dieser starren und flüssigen Elemente zeigen nicht eine solche einfache Regelmässigkeit, wie sie hinsichtlich der Atomvolume der gasförmigen Elemente ausser Zweifel gesetzt ist. Beachtet muss indess werden, dass die Atomvolume der starren und flüssigen Elemente keineswegs für gleiche Umstände ermittelt und die für die Atomvolume gegebenen Zahlen deshalb auch keineswegs alle

Digitized by Google

geradezu unter sich vergleichbar sind. Einige (Quecksilber, Chlor, Brom) wurden auf ihr specifisches Gewicht im flüssigen Zustande, die anderen auf diese Eigenschaft im festen Zustande untersucht. Derselbe Körper kann im starren Zustande, je nachdem er krystallinisch oder amorph ist, oder je nachdem er in wesentlich verschiedenen Krystallformen (in dimorphen Modificationen) erscheint, verschiedene specifische Gewichte haben und dem entsprechend verschiedene Atomvolume ergeben. Das specifische Gewicht, und mithin auch das Atomvolum, wird durch die Wärme verändert, und wahrscheinlich sind die verschiedenen Körper hinsichtlich ihres specifischen Gewichts und Atomvolums nur bei solchen Temperaturen einander vergleichbar, wo die Wärme in gleichem Grade auf sie einwirkt; die starren Körper sind es vielleicht bei ihren Schmelztemperaturen, die flüssigen sind es bei solchen Temperaturen, bei welchen ihre Dämpfe gleiche Spannkraft haben (vergl. S. 535). Die oben für starre Elemente angegebenen specifischen Gewichte und daraus abgeleiteten Atomvolume gelten aber alle für Temperaturen, welche der mittleren ziemlich nahe liegen, d. h. zum Theil für Temperaturen, welche von den Schmelzpunkten nicht weit abstehen (wie bei Kalium, Natrium, Phosphor u. a.), zum Theil für Temperaturen, welche von den Schmelzpunkten sehr weit abstehen (wie bei Platin u. a.). Es sind mithin viele Umstände vorhanden, welche verhindern, dass hinsichtlich der Atomvolume nicht-gasförmiger Elemente etwa bestehende Regelmässigkeiten durch die in der obigen Tabelle enthaltenen Zahlen angezeigt werden. Doch weisen schon diese Zahlen gewisse Uebereinstimmungen nach: dass nämlich, wie Dumas zuerst wahrgenommen hat, chemisch ähnliche Elemente häufig annähernd gleiche Atomvolume besitzen. Dies ist z. B. der Fall bei Schwefel und Selen; bei Chrom, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan und Nickel; bei Molybdän und Wolfram; bei Iridium, Palladium, Platin und Rhodium; bei Gold und Silber. Manche dieser Uebereinstimmungen dürften schärfer hervortreten und auch für andere Elemente Gesetzmässigkeiten sich zeigen, wenn die Elemente auf ihr specifisches Gewicht und Atomvolum unter übereinstimmenderen Umständen, in dem oben angezeigten Sinne, untersucht werden.

Atomvolum starrer Verbindungen.

Für starre Verbindungen findet, wie Kopp gezeigt hat, Gleichheit des Atomvolums statt, wenn die Verbindungen isomorph sind. Körper, welche bei ähnlicher atomistischer Zusammensetzung ganz gleiche Krystallform besitzen, haben auch gleich grosses Atomvolum; äquivalente Gewichtsmengen von ihnen erfüllen gleich grosse Räume, oder ihre specifischen Gewichte verhalten sich wie die Atomgewichte. Fast genau gleiche Krystallform haben z. B. kohlensaurer Strontian (Strontianit) und kohlensaures Bleioxyd (Weissbleierz):

Formel	Atomgewicht	Specif. Gewicht	Atomvolum
$SrO.CO_2$	73,8	3,60	20,5
$PbO.CO_2$	133,7	6,47	20,7

oder schwefels. Magnesia (Bittersalz) u. schwefels. Zinkoxyd (Zinkvitriol):

Formel	Atomgewicht	Specif. Gewicht	Atomvolum
$MgO.SO_3 + 7HO$	123	1,751	70,2
$ZnO.SO_3 + 7HO$	143,6	2,036	70,5

Digitized by Google

Bei isomorphen Verbindungen, deren Krystallgestalt nur annähernd gleich ist, zeigen sich die Atomvolume um so annähernder gleich gross je mehr Uebereinstimmung in der Grösse der entsprechenden Winkel und den Axenverhältnissen stattfindet. Einer kleineren oder grösseren Verschiedenheit in dem Atomvolum entspricht in einem solchen Falle auch eine kleinere oder grössere Verschiedenheit in der Krystallform, eine Veränderung in der Grösse des Atomvolums — wie sie z. B. dadurch hervorgebracht werden kann, dass ein Bestandtheil einer Verbindung theilweise durch einen anderen ersetzt wird — auch eine Veränderung in der Krystallform. Auch ohne Veränderung in der Zusammensetzung kann eine Aenderung des Atomvolums hervorgebracht werden, nämlich durch Aenderung der Temperatur (je nach welcher das specif. Gewicht und mithin auch das Atomvolum verschieden gross ist); auch einer so hervorgebrachten Aenderung des Atomvolums entspricht eine Aenderung der Krystallform (die durch Mitscherlich entdeckte Winkeländerung durch Erwärmung). Nur bei Krystallen des regulären Systems wird durch Erwärmung keine Winkeländerung hervorgebracht, und in diesem System kann also Gleichheit der Form bei Verschiedenheit in dem Atomvolum stattfinden.

Annähernde Gleichheit der Atomvolume findet mitunter auch bei solchen Verbindungen statt, welche zwar grosse Uebereinstimmung in der Krystallform, aber keine Analogie in der Zusammensetzung haben, wo sich aber eine gewisse Analogie in der Zusammensetzung herausstellt, wenn man zwei Atomgewichte der einen Verbindung mit einem Atomgewicht der anderen vergleicht; die durch diese Atomgewichte erfüllten Räume ergeben sich annähernd gleich gross. Nahe übereinstimmende Krystallform zeigen z. B. salpetersaures Natron und kohlensaurer Kalk (Kalkspath):

	Atomgewicht	Specif. Gewicht	Atomvolum
$NaO.NO_5 = NaNO_6$	85	2,26	37,6
$2(CaO.CO_2) = Ca_2C_2O_6$	100	2,72	36,8

oder salpetersaures Kali und kohlensaurer Baryt (Witherit):

	Atomgewicht	Specif. Gewicht	Atomvolum
$KO.NO_5 = KNO_6$	101,2	2,14	47,3
$2(BaO.CO_2) = Ba_2C_2O_6$	197,0	4,20	45,8

Es scheint hier ein Zusammenhang zwischen der annähernd analogen Zusammensetzung, der übereinstimmenden Krystallgestalt und der Uebereinstimmung der Atomvolume zu bestehen. Doch kann man keineswegs die Uebereinstimmung der Atomvolume als die Ursache der Uebereinstimmung in der Krystallform betrachten und letztere aus ersterer erklären; gleiche Form bedingt zwar bei analog zusammengesetzten Körpern Gleichheit der Atomvolume, aber Gleichheit der Atomvolume bedingt bei solchen Körpern keineswegs Gleichheit der Krystallform. Am wenigsten darf man es versuchen, bei Substanzen, deren Zusammensetzung sich in keiner Weise als eine analoge auffassen lässt, die etwa stattfindende Uebereinstimmung in der Krystallform aus der Gleichheit oder einem einfachen Verhältnisse der Atomvolume erklären zu wollen.

Aequivalente Gewichtsmengen verschiedener Körper, welche isomorph sind, erfüllen gleich grossen Raum; äquivalente Gewichtsmengen eines und desselben Körpers in seinen verschiedenen Zuständen, wie sie bei Dimorphismus möglich sind, erfüllen hingegen verschieden grosse Räume.

Digitized by Google

Ein Körper, welcher dimorph ist, hat nämlich in jeder seiner Modificationen ein besonderes specifisches Gewicht und somit auch ein besonderes Atomvolum.

In welchen Beziehungen das Atomvolum einer starren Verbindung zu den Atomvolumen ihrer Bestandtheile steht, oder mit welchen Atomvolumen diese Bestandtheile in der Verbindung anzunehmen seien, ist noch nicht mit Sicherheit erforscht. Doch sind auch in dieser Beziehung gewisse Regelmässigkeiten aufgefunden worden und Erklärungen lassen sich geben, welche, wenn auch zum Theil auf Hypothesen beruhend, für eine grosse Anzahl beobachteter Thatsachen einfache Ausdrücke bieten.

Die wichtigste hier nachgewiesene Regelmässigkeit ist die von Schröder gefundene: dass, wenn man von den Atomvolumen analoger Verbindungen die Atomvolume der entsprechenden Bestandtheile abzieht, für das Atomvolum des gemeinsamen Bestandtheiles in vielen Fällen ein gleicher Rest bleibt. Analoge Verbindungen sind z. B. Kupferoxyd und Zinkoxyd; die Atomvolume derselben sind 6,2 und 7,2 (wenn die Atomgewichte zu 39,7 und 40,6 und die specif. Gewichte zu 6,48 und 5,65 gesetzt werden). Zieht man von diesen die Atomvolume der entsprechenden Metalle (S. 530) ab, so erhält man für das Atomvolum des gemeinsamen Restes (1 Atomgewicht Sauerstoff) dieselbe Zahl: 6,2 — 3,6 = 2,6 und 7,2 — 4,6 = 2,6.

Die Regelmässigkeit lässt sich auch in folgender Weise ausdrücken. Aequivalente Gewichtsmengen verschiedener Elemente nehmen bei gleicher chemischer Veränderung häufig nicht nur um gleichviel an Gewicht, sondern auch um gleichviel an Volum zu. — Denkt man sich wieder die Atomgewichte als Gramme bedeutend, so sind äquivalent Pb = 103,7 Grm. Blei und Ag = 108,1 Grm. Silber. 103,7 Grm. Blei erfüllen einen Raum von 9,2 C.C., 108,1 Grm. Silber einen Raum von 10,2 C.C. Bei der Verwandlung beider Metalle in salpetersaures Oxyd zeigt sich eine gleiche Gewichtsvermehrung (um N und O_6, d. i. um 62 Grm.) und auch eine gleiche Volumvermehrung. Die entstehenden 165,7 Grm. salpetersaures Bleioxyd (specif. Gewicht 4,40) erfüllen nämlich einen Raum von 37,7 C.C., und die entstehenden 170,1 Grm. salpetersaures Silberoxyd (specif. Gewicht 4,37) erfüllen einen Raum von 38,9 C.C.; durch den Zutritt von 14 Grm. Stickstoff und 48 Grm. Sauerstoff findet bei dem Blei eine Volumzunahme von 37,7 — 9,2 = 28,5 C.C., bei dem Silber eine Volumzunahme von 38,9 — 10,2 = 28,7 C.C., in beiden Fällen also im Wesentlichen eine gleiche, im Mittel der Bestimmungen 28,6 C.C. betragende Volumzunahme statt.

Diese Erscheinungen lassen sich sehr einfach in der Annahme zusammenfassen, das Atomvolum des Bleies oder des Silbers sei in dem salpetersauren Salze unverändert so, wie es diesen Metallen auch im isolirten Zustande zukommt, das Atomvolum der Elemente NO_6 zusammengenommen, durch deren Zutritt ein Metall zu einem salpetersauren Salze wird, sei aber in den salpetersauren Salzen = 28,6.

In ähnlicher Weise sind von Kopp für andere Verbindungen Annahmen versucht worden, welche einen einfachen Ausdruck für die Beziehungen abgeben, in welchen das Atomvolum einer starren Verbindung zu dem eines Bestandtheiles steht. Bei der Oxydation von 103,7 Grm. (Pb) Blei (= 9,2 C.C.) zu Bleioxyd (PbO), von 56 Grm. (Cd) Kadmium (= 6,5 C.C.) zu Kadmiumoxyd (CdO), von 31,7 Grm. (Cu)

Digitized by Google

Kupfer (= 3,6 C.C.) zu Kupferoxyd (CuO), oder von 32,6 Grm. (Zn) Zink (= 4,6 C.C.) zu Zinkoxyd (ZnO) findet neben gleicher Zunahme an Gewicht (um 8 Grm., = O) auch nahezu gleiche Zunahme an Volum, um etwa 2,6 C. C., statt. Bei der Oxydation von 56 Grm. (Fe_2) Eisen (= 7,2 C.C.) zu Eisenoxyd (Fe_2O_3), d. h. bei der Aufnahme von 3 × 8 Grm. Sauerstoff, findet eine Volumzunahme um etwa 8,1 = 3 × 2,7 C.C. statt. Der einfachste Ausdruck für diese Regelmässigkeit ist die Annahme, in diesen Oxyden erfülle jedes Metall noch denselben Raum wie im isolirten Zustande, 8 Grm. Sauerstoff aber erfüllen in ihnen einen Raum von etwa 2,6 C.C. oder das Atomvolum des Sauerstoffs sei in diesen Oxyden ungefähr = 2,6.

Zu einer bestimmten Vorstellung darüber, welche Raumerfüllung man den einzelnen Bestandtheilen einer Verbindung in derselben beilegen soll, gelangt man also durch die Betrachtung, einen wie grossen Raum in verschiedenen aber analogen Verbindungen der gemeinsame Bestandtheil einnimmt, wenn man voraussetzt, die anderen Bestandtheile dieser Verbindungen erfüllen in ihnen noch denselben Raum, wie im isolirten Zustande. Diese Betrachtungsweise führt zu befriedigenden Resultaten bei den Verbindungen der sogen. schweren Metalle. Nimmt man an, es haben diese in ihren Verbindungen dasselbe Atomvolum wie im isolirten Zustande, so ergeben sich für die Atomvolume der mit ihnen verbundenen anderen Elemente oder Atomcomplexe Zahlen, welche häufig grosse Regelmässigkeiten zeigen, sofern sich aus verschiedenen Verbindungen für das Atomvolum desselben Elementes (z. B. für O in den oben angegebenen Beispielen) oder desselben Complexes von Atomen (z. B. für NO_6 in den S. 533 angegebenen Beispielen) sehr annähernd dieselbe Zahl ableitet.

Für die leichten Metalle (die der Alkalien und Erden) lässt sich nicht annehmen, sie erfüllen in ihren Verbindungen einen eben so grossen Raum, wie der ist, welchen sie nach den vorliegenden Beobachtungen im isolirten Zustande einnehmen. 39,2 Grm. Kalium (1 Atomgewicht) erfüllen z. B. einen Raum von 45,6 C.C.; bei der Umwandlung in schwefelsaures Salz entstehen hieraus 87,2 Grm. schwefelsaures Kali, welche etwa 33,2 C.C. erfüllen; das hierin enthaltene Kalium kann unmöglich den grösseren Raum von 45,6 C.C. einnehmen. Eine Bestimmung, ein wie grosses Volum ein derartiges leichtes Metall in gewissen Verbindungen, z. B. in seinen Salzen, einnimmt, lässt sich in der Art versuchen, dass man von dem Volum eines Salzes des leichten Metalles das Volum der anderen damit verbundenen Elemente, wie sich dies durch Betrachtung an den Salzen schwerer Metalle ergab (vergl. z. B. S. 533), abzieht, und den Rest als das Volum betrachtet, welches dem leichten Metalle in der Verbindung zukommt.

Nach diesen Ansichten wurde zu bestimmen versucht, wie man die Atomvolume von starren Verbindungen entstehend sich denken kann. Es erschien gerechtfertigt, durch die Uebereinstimmung, welche die Rechnung nach den folgenden Annahmen mit den Beobachtungen ergab, das Atomvolum von NH_4 in seinen Salzen = 17,4, von Ba = 11,4, von Ca = 4,8, von K = 18,7, von Mg = 3,2, von Na = 10,4, von Sr = 8,6 zu setzen; das Atomvolum von CO_3 (dem Complex von Elementen, durch dessen Zutritt zu einem Atomgewicht eines Metalles ein kohlensaures Salz entsteht) = 12,1 in den kohlensauren Salzen von Pb, Cd, Fe, Mn, Ag, Zn, Ba, Ca, K, Mg, Na, Sr (in wel-

Digitized by Google

chen Salzen den schweren Metallen die S. 530 angeführten Atomvolume, den leichten die so eben angegebenen zuzuschreiben wären); das Atomvolum von NO_6 = 28,6 in den salpetersauren Salzen von Pb, Ag, NH_4, Ba, K, Na, Sr; das Atomvolum von SO_4 = 18,9 in den schwefelsauren Salzen von Cu, Ag, Zn, Ca, Mg, Na, und = 14,9 in denen von Pb, Ba, K, Sr; das Atomvolum von Cl = 15,7 in den Chlorverbindungen von Pb, Ag, Ba, Na, und = 19,6 in denen von NH_4, Ca, K, Cu_2, Hg, Hg_2, Sr; das Atomvolum von O = 2,6 in den Oxyden PbO, CdO, CuO, HgO, ZnO, SnO, SbO_3, Fe_2O_3, Co_2O_3, BiO_3, Pb_3O_4, und = 5,2 in den Oxyden Cu_2O, AgO, Hg_2O, MoO_3. Aber diese Annahmen, welche 1841 versucht wurden und sich auf die damaligen Bestimmungen der Atomgewichte und specifischen Gewichte stützten, bedürfen jetzt, wo in beiderlei Beziehungen neuere berichtigende Untersuchungen hinzugekommen sind, theilweiser Abänderung; letztere zu versuchen und mit der nöthigen Ausführlichkeit zu begründen, würde mehr ins Detail führen und weitläufiger ausfallen, als hier zulässig ist[1]).

Atomvolum tropfbar-flüssiger Verbindungen.

Bei der Untersuchung des Atomvolums der flüssigen Verbindungen tritt eine Schwierigkeit weniger hervor, welche bei der Untersuchung des Atomvolums der festen Verbindungen grosse Hindernisse in den Weg legt: die Beachtung, dass eine Vergleichung der Atomvolume verschiedener Körper nur für solche Temperaturen zulässig ist, bei welchen die Wärme gleiche Wirkung auf die verschiedenen Körper ausübt. Für die flüssigen Körper sind solche Temperaturen (sogen. correspondirende) höchst wahrscheinlich die, bei welchen die Dämpfe der Körper gleiche Spannkraft haben, z. B. die Siedepunkte; nur annähernd kann man als correspondirende Temperaturen solche betrachten, welche von den Siedepunkten gleich weit abstehen.

Dass die Temperaturen von gleicher Spannkraft der Dämpfe, die Siedepunkte z. B., diejenigen seien, bei welchen die Atomvolume der Flüssigkeiten vergleichbar sind, geht daraus hervor, dass die Atomvolume für diese Temperaturen höchst einfache und sich vielfach wiederholende Regelmässigkeiten zeigen, während die Vergleichung der Atomvolume für eine und dieselbe Temperatur bei Flüssigkeiten, die ungleiche Siedepunkte besitzen, Nichts von diesen Regelmässigkeiten erkennen lässt. Für die folgenden isomeren Flüssigkeiten ergaben sich z. B. aus den verschiedenen Beobachtungen, welche für ihr specif. Gewicht bei einer und derselben Temperatur angestellt wurden, ganz ungleiche Atomvolume:

		Atomgew.	Specif. Gew. bei 0° C.	Atomvolum bei 0° C.
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	60	1,080 bis 1,075	55,6 bis 55,8
Ameisens. Methyl	$C_4H_4O_4$	60	0,998	60,1
Buttersäure . . .	$C_8H_8O_4$	88	0,990 bis 0,978	88,9 bis 89,9
Essigs. Aethyl . .	$C_8H_8O_4$	88	0,910 „ 0,907	96,7 „ 97,0

während sich für jedes Paar isomerer Substanzen dasselbe Atomvolum ergiebt, wenn man, nach der für jede Substanz ermittelten Ausdehnung

[1]) Eine Uebersicht der Literatur über das Atomvolum im Allgemeinen bis zu 1844, welche namentlich die Untersuchungen über das Atomvolum starrer Körper vollständiger enthält, findet sich in dem Journ. f. prakt. Chem., Bd. XXXIV, S. 1.

Digitized by Google

durch die Wärme, aufsucht, wie gross sich die Atomvolume aus den verschiedenen Beobachtungen für das specif. Gewicht für die (in dem Folgenden angegebenen) Siedepunkte berechnen:

		Atomvolum	
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	63,5 bis 63,8	bei 118° C.
Ameisensaures Methyl .	$C_4H_4O_4$	63,4	„ 36°
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	106,4 bis 107,8	bei 156°
Essigsaures Aethyl . . .	$C_8H_8O_4$	107,4 „ 107,8	„ 74°

Die Atomvolume der isomeren Verbindungen, für die Siedepunkte derselben, ergeben sich hier gleich gross, und dieselbe Regelmässigkeit ist für viele andere Fälle von Isomerie nachgewiesen; nach den Beobachtungen sind z. B. die Atomvolume folgender Substanzen für die Siedepunkte derselben:

		Atomvolum	
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	85,4	bei 137° C.
Ameisensaures Aethyl . . .	$C_6H_6O_4$	84,9 bis 85,7	„ 55°
Essigsaures Methyl	$C_6H_6O_4$	83,7 „ 85,8	„ 55°
Chlorelayl	$C_4H_4Cl_2$	85,8 bis 86,4	bei 85°
Einfach gechlort. Chloräthyl	$C_4H_4Cl_2$	86,9 „ 89,9	„ 64°

Andere von Kopp nachgewiesene Regelmässigkeiten in den Atomvolumen flüssiger Verbindungen (stets für die Siedepunkte derselben) sind noch folgende.

Bei analogen Verbindungen entspricht derselben Zusammensetzungsdifferenz dieselbe, der xfachen Zusammensetzungsdifferenz die xfache Differenz der Atomvolume. Der Zusammensetzungsdifferenz $x\,C_2H_2$ entspricht z. B. stets nahezu die Differenz $x \times 22$ der Atomvolume, wie die folgenden Reihen zeigen, in welchen wiederum die aus den verschiedenen Beobachtungen des specifischen Gewichtes und der Bestimmung der Ausdehnung sich für die Siedepunkte berechnenden Atomvolume angegeben sind:

		Atomvolum.	
Holzgeist	$C_2H_4O_2$	41,9 bis 42,2	bei 59° C.
Weingeist	$C_4H_6O_2$	61,8 „ 62,5	„ 78°
Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$	123,6 „ 124,4	„ 135°
Ameisensäure	$C_2H_2O_4$	40,9 „ 41,8	„ 99°
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	63,5 „ 63,8	„ 118°
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	85,4	„ 137°
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	106,4 bis 107,8	„ 156°
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	130,2 „ 131,2	„ 175°
Ameisensaures Methyl . .	$C_4H_4O_4$	63,4	„ 36°
Ameisensaures Aethyl . .	$C_6H_6O_4$	84,9 bis 85,7	„ 55°
Essigsaures Aethyl	$C_8H_8O_4$	107,4 „ 107,8	„ 74°
Buttersaures Methyl . . .	$C_{10}H_{10}O_4$	125,7 „ 127,3	„ 93°
Buttersaures Aethyl	$C_{12}H_{12}O_4$	149,1 „ 149,4	„ 112°
Valeriansaures Aethyl . .	$C_{14}H_{14}O_4$	173,5 „ 173,6	„ 131°
Aethyl-Mercaptan	$C_4H_6S_2$	76,0 „ 76,1	„ 36°
[illegible]l-Mercaptan	$C_{10}H_{12}S_2$	140,1 „ 140,5	„ 120°

Digitized by Google

Chlorelayl	$C_4H_4Cl_2$	85,8 bis 86,4	bei 85° C.
Chlorbutylen	$C_8H_8Cl_2$	129,5 „ 133,7	„ 123°

Verbindungen, welche x Atomgewichte Brom an der Stelle von x Atomgewichten Chlor in analogen Verbindungen enthalten, haben (bei den Siedepunkten) um etwa x $\times$ 5 grössere Atomvolume als die letzteren; z. B.:

		Atomvolum.	
Bromäthyl	C_4H_5Br	78,4	bei 41° C.
Chloräthyl	C_4H_5Cl	71,2 bis 74,5	„ 11°
Bromelayl	$C_4H_4Br_2$	97,5 „ 99,9	„ 130°
Chlorelayl	$C_4H_4Cl_2$	85,8 „ 86,4	„ 85°
Bromphosphor	PBr_3	108,6	„ 175°
Chlorphosphor	PCl_3	93,9	„ 78°

Noch mehrere andere solcher Regelmässigkeiten sind nachgewiesen und lassen sich aus den weiter unten (S. 539) angegebenen Annahmen, welche Atomvolume den Bestandtheilen flüssiger Verbindungen beizulegen seien, leicht folgern.

Aequivalente Gewichtsmengen Sauerstoff und Wasserstoff können sich ersetzen, ohne dass das Atomvolum der Verbindung dadurch erheblich geändert wird; durch den Eintritt von Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff scheint nur eine kleine Vergrösserung des Atomvolums bewirkt zu werden. Beispiele hierfür sind:

		Atomvolum.	
Weingeist	$C_4H_6O_2$	61,8 bis 62,5	bei 78° C.
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	63,5 „ 63,8	„ 118°
Aether	$C_8H_{10}O_2$	105,6 „ 106,4	„ 34°
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	106,4 „ 107,8	„ 156°
Wasserfreie Essigsäure	$C_8H_6O_6$	109,9 „ 110,1	„ 138°
Cymol	$C_{20}H_{14}$	183,5 „ 185,2	„ 175°
Cuminol	$C_{20}H_{12}O_2$	189,2	„ 236°
Chloräthyl	C_4H_5Cl	71,2 bis 74,5	„ 11°
Chloracetyl	$C_4H_3O_2Cl$	74,4 „ 75,2	„ 55°

Aequivalente Gewichtsmengen Kohlenstoff und Wasserstoff können sich ersetzen, ohne dass das Atomvolum dadurch wesentlich geändert wird. Beispiele hierfür sind:

		Atomvolum.	
Benzoësaures Methyl	$C_{16}H_8O_4$	148,5 bis 150,3	bei 190° C.
Valeriansaures Methyl	$C_{12}H_{12}O_4$	148,7 „ 149,6	„ 112°
Benzoësäure	$C_{14}H_6O_4$	126,9	„ 253°
Buttersaures Methyl	$C_{10}H_{10}O_4$	125,7 bis 127,3	„ 93°
Phenol	$C_{12}H_6O_2$	103,6 „ 104,4	„ 194°
Aether	$C_8H_{10}O_2$	105,6 „ 106,4	„ 34°

Digitized by

Cymol	$C_{20}H_{14}$	183,5	bis	185,2	bei	175
Butyl	$C_{16}H_{18}$	184,5	„	186,6	„	108
Diäthylanilin	$C_{20}H_{15}N$	190,5			„	213,5
Caprylamin	$C_{16}H_{19}N$	190,0			„	170

Bezüglich dessen, wie die Atomvolume flüssiger Verbindungen von der Zusammensetzung der letzteren abhängen, ist nachgewiesen, dass das Atomvolum keineswegs ausschliesslich von der Qualität und dem Mengenverhältnisse der in einer Verbindung enthaltenen elementaren Atome abhängt. Mit anderen Worten: das Atomvolum einer flüssigen Verbindung hängt nicht lediglich von der empirischen Formel derselben ab, sondern auch von der Constitution derselben. Wäre das Atomvolum lediglich durch die empirische Formel bedingt, so müsste (stets für die Siedepunkte) das Atomvolum des Aldehyds $C_4H_4O_2$ (56,0 bis 56,9 bei 21° C.) gerade die Hälfte von dem des essigsauren Aethyls $C_8H_8O_4$ (107,4 bis 107,8 bei 74° C.) sein, oder die Summe der Atomvolume des Aldehyds $C_4H_4O_2$ und des Acetons $C_6H_6O_2$ (77,3 bis 77,6 bei 56° C.) müsste gleich sein dem Atomvolum des buttersauren Methyls $C_{10}H_{10}O_4$ (125,7 bis 127,3 bei 93° C.); beides ist aber nicht der Fall. — Dass das Atomvolum einer flüssigen Verbindung nicht lediglich durch die empirische Formel derselben bedingt ist, geht auch daraus hervor, dass die oben angegebenen Regelmässigkeiten keineswegs ganz allgemein stattfinden. Für so verschiedenartige Verbindungen sich auch diese Regelmässigkeiten zeigen, so gelten sie doch nicht ganz allgemein. Nicht alle isomere Verbindungen haben bei ihren Siedepunkten dasselbe Atomvolum; nicht alle Verbindungen, deren eine im Vergleich zu einer anderen ebenso viel Kohlenstoffatome mehr als Wasserstoffatome weniger enthält, haben gleiches Atomvolum. Das Atomvolum des Anilins $C_{12}H_7N$ ist z. B. bei dem Siedepunkt 184° C. = 106,4 bis 106,8; das des Benzonitryls oder Cyanphenyls $C_{14}H_5N$, welches eben so viele Kohlenstoffatome mehr als Wasserstoffatome weniger enthält, ist bei dem Siedepunkt 191° C. = 121,6 bis 121,9, also ganz verschieden gefunden worden.

Die Angabe, wie das Atomvolum einer flüssigen Verbindung von der Zusammensetzung derselben abhängt, wird unsicher, sobald man, wie dies hier wirklich der Fall ist, die der Natur der Sache nach schwankenden und unsicheren Ansichten über die rationelle Constitution der Verbindungen mit in Betracht ziehen muss. In dieser Beziehung hat sich ergeben, dass es Gruppen von Verbindungen giebt, innerhalb welcher die oben hervorgehobenen Regelmässigkeiten statt haben, während sie bei der Vergleichung von zu verschiedenen Gruppen gehörigen Verbindungen sich nicht zeigen, und dass diese Gruppen mit den von Gerhardt aufgestellten Typen zusammenfallen. Bekanntlich bezieht Gerhardt die Constitution der verschiedenen Verbindungen, deren Formeln einer Condensation auf 4 Volume im Gas- oder Dampfzustande entsprechend anzunehmen sind, auf möglichst einfache unorganische Verbindungen, auf Wasserstoff $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$, Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ und Ammoniak $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, als Typen, in der Art, dass er den Wasserstoff dieser Typen durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt denkt (durch sauerstofffreie Atom-

Digitized by Google

gruppen wie im Aethylwasserstoff $\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}$, im Alkohol $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ und im Aethylamin $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$; oder durch sauerstoffhaltige wie im Aldehyd $\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}$, in der Essigsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ und im Acetamid $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$); die Beurtheilung, auf welchen Typus eine Verbindung zu beziehen sei, fusst hauptsächlich darauf, welche Atomgruppen bei Zersetzung der Verbindungen in die Producte übergehen oder bei der Bildung von Verbindungen zusammentreten. Mit diesen Typen also fallen die Gruppen, innerhalb deren die oben angeführten Regelmässigkeiten bezüglich des Atomvolums flüssiger Verbindungen statt haben, zusammen, und der Typentheorie folgend hat man mit Erfolg versucht, für die einzelnen Elemente oder sich wie Elemente verhaltenden Atomgruppen Annahmen zu machen, welche Atomvolume ihnen in flüssigen Verbindungen, bei den Siedepunkten derselben, angehören. Die Annahmen, das Atomvolum von C sei unter diesen Umständen = 5,5; das von H auch = 5,5; das von O, wenn innerhalb eines Radicals enthalten, = 6,1; das von O, wenn ausserhalb eines Radicals (an der Stelle, wo im Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$) stehend, = 3,9; das von S, wenn an der Stelle wo im Schwefelwasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$ stehend, = 11,3; das von Cl = 22,8; das von Br = 27,8; das von I = 37,5; das von N in den organischen Basen = 2,3; das von C_2N in den Cyanverbindungen = 28; das von NO_4 in den Nitroverbindungen = 33, — diese Annahmen gestatten, die Atomvolume einer sehr grossen Zahl von flüssigen Verbindungen für die Siedepunkte derselben in naher Uebereinstimmung mit den Resultaten zu berechnen, welche sich aus den experimentalen Bestimmungen des specif. Gewichtes, der Ausdehnung und des Siedepunktes ableiten. — Hierbei ist noch zu beachten, dass die für das Brom, das Cyan und die Untersalpetersäure in ihren flüssigen Verbindungen für die Siedepunkte der letzteren angenommenen Atomvolume dieselben sind, welche diesen Körpern auch im freien Zustande, für ihre Siedepunkte, zukommen.

Schon früher ist für einzelne Fälle bemerkt worden, dass die durch die Atomgewichte ausgedrückten Mengen verschiedener Substanzen im flüssigen Zustande bei den Siedepunkten nahezu gleich grosse Räume erfüllen. Die neueren Untersuchungen haben, ausser den S. 535 als bestimmt nachgewiesene Regelmässigkeiten angeführten Fällen, verschiedene Gruppen kennen gelehrt, wo die Glieder einer jeden bei den Siedepunkten nahezu gleiches Atomvolum besitzen. Von sehr vielen Substanzen erfüllen die (durch die Formeln gegebenen) Quantitäten, welche im Dampfzustande gleich grosse Räume einnehmen, auch im flüssigen Zustande bei ihren Siedepunkten annähernd gleich grosse Räume. Wir lassen hier einige solcher Gruppen folgen, und geben für die Glieder derselben die Atomvolume an, welche sich aus den Beobachtungen des specif. Gewichts (immer auf das des Wassers bei 0° C. als Einheit bezogen), der Ausdehnung und des Siedepunktes ableiten (das Atomvolum des Wassers H_2O_2 selbst ist hiernach bei seinem Siedepunkt = 18,8):

Digitized by Google

		Atomvolum.	
Aldehyd	$C_4H_4O_2$	56,0 bis 56,9	bei 21° C.
Cyanmethyl	C_4H_3N	54,3	„ 74°
Brommethyl	C_2H_3Br	58,2	„ 13°
Weingeist	$C_4H_6O_2$	61,8 bis 62,5	„ 78°
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	63,5 „ 63,8	„ 118°
Ameisensaures Methyl	$C_4H_4O_4$	63,4	„ 36°
Aethylamin	C_4H_7N	65,3	„ 19°
Schwefelkohlenstoff	C_2S_4	62,2 bis 62,4	„ 47°
Einf. gechlortes Chlormethyl	$C_2H_2Cl_2$	64,5	„ 30°,5
Jodmethyl	C_2H_3I	65,4 bis 68,3	„ 43°
Aceton	$C_6H_6O_2$	77,3 „ 77,6	„ 56°
Cyanäthyl	C_6H_5N	77,2	„ 88°
Schwefelcyanmethyl	$C_4H_3NS_2$	75,2 bis 78,2	„ 133°
Schwefelmethyl	$C_4H_6S_2$	75,7	„ 41°
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	85,4	„ 137°
Essigsaures Methyl	$C_6H_6O_4$	83,7 bis 85,8	„ 55°
Ameisensaures Aethyl	$C_6H_6O_4$	84,9 „ 85,7	„ 55°
Chloroform	C_2HCl_3	84,8 „ 85,7	„ 62°
Einf. gechlortes Chloräthyl	$C_4H_4Cl_2$	86,9 „ 89,9	„ 64°
Chlorelayl	$C_4H_4Cl_2$	85,8 „ 86,4	„ 85°
Jodäthyl	C_4H_5I	85,9 „ 86,4	„ 71°
Cyansaures Aethyl	$C_6H_5NO_2$	84,3 „ 84,8	„ 60°
Aether	$C_8H_{10}O_2$	105,6 „ 106,4	„ 34°
Phenol	$C_{12}H_6O_2$	103,6 „ 104,0	„ 194°
Anilin	$C_{12}H_7N$	106,4 „ 106,8	„ 184°
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	106,4 „ 107,8	„ 156°
Essigsaures Aethyl	$C_8H_8O_4$	107,4 „ 107,8	„ 74°
Wasserfreie Essigsäure	$C_8H_6O_6$	109,9 „ 110,1	„ 138°
Chloral	$C_4HCl_3O_2$	108,4 „ 108,9	„ 96°
Zweif. gechlortes Chloräthyl	$C_4H_3Cl_3$	105,6 „ 109,7	„ 75°
Einf. gechlortes Chlorelayl	$C_4H_3Cl_3$	105,4 „ 107,2	„ 115°
Bromphosphor	PBr_3	108,6	„ 175°
Valeraldehyd	$C_{10}H_{10}O_2$	117,3 bis 120,3	„ 101°
Bittermandelöl	$C_{14}H_6O_2$	118,4	„ 179°
Benzonitryl	$C_{14}H_5N$	121,6 bis 121,9	„ 191°
Schwefeläthyl	$C_8H_{10}S_2$	120,5 „ 121,5	„ 91°
Valeriansaures Methyl	$C_{12}H_{12}O_4$	148,7 „ 149,6	„ 112°
Buttersaures Aethyl	$C_{12}H_{12}O_4$	149,1 „ 149,4	„ 112°
Essigsaures Butyl	$C_{12}H_{12}O_4$	149,3	„ 112°
Ameisensaures Amyl	$C_{12}H_{12}O_4$	149,4 bis 150,2	„ 112°
Benzoësaures Methyl	$C_{16}H_8O_4$	148,5 „ 150,3	„ 190°
Naphtalin	$C_{20}H_8$	149,2	„ 218°
Schwefligsaures Aethyl	$C_8H_{10}S_2O_6$	148,8 bis 149,5	„ 160°
Jodamyl	$C_{10}H_{11}I$	152,5 „ 158,8	„ 147°
Aethylanilin	$C_{16}H_{11}N$	150,6	„ 204°

Digitized by Google

Die Zahl solcher Gruppen lässt sich schon aus dem jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterial leicht ansehnlich vergrössern. Ob allen in Eine Gruppe gehörigen Verbindungen etwas Gemeinsames, als Ursache der Gleichheit der Atomvolume, zu Grunde liegt, ist noch nicht nachgewiesen. Auch nach den oben (S. 539) gegebenen Annahmen für das Atomvolum der in die Zusammensetzung dieser Verbindungen eingehenden Elemente und Atomgruppen berechnen sich für die Glieder jeder Gruppe unter sich und mit den Beobachtungen nahezu übereinstimmende Resultate[1]). *Kp.*

Atomzahlen s. Atomgewichte.

Atramentenstein nennt man am Rammelsberg wegen seiner Anwendung zur Dinte (*atramentum*) ein durch theilweise Verwitterung des Eisenkieses bei den Feuersetzarbeiten sich bildendes Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxydul und Eisenoxyd mit freiem Eisenoxyd und etwas schwefelsaurem Kupferoxyd mit unzersetztem Eisenkies. *Fe.*

Atriplex verrucifera, eine in der Kirgisensteppe wachsende Chenopodiacee, hinterlässt 12,5 Proc. Asche, darin sind 43,3 Proc. lösliche Salze, welche letztere aus 7,2 schwefelsaurem Kali, 4,8 schwefelsaurem Natron, 0,8 kohlensaurem Natron, 24,6 Chlornatrium und 1,9 kaustischem Natron bestehen sollen (Göbel). *Fe.*

Atropasäure nennt Richter[2]) eine organische Säure, welche in der Belladonna enthalten sein soll, deren Eigenthümlichkeit jedoch noch nicht nachgewiesen ist. Die genannte Säure ist in der ammoniakalischen Flüssigkeit enthalten, aus welcher bei der Darstellung des Atropins, nach Richter (s. S. 543), diese Base abgeschieden ist. Die Flüssigkeit wird zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks abgedampft, dann die wässerige Lösung mit Kalilauge versetzt und mit Thierkohle behandelt, das Filtrat eingedampft und mit Schwefelsäure zersetzt. Die Atropasäure soll sich hier in langen zugespitzten Krystallen abscheiden, die der Benzoësäure ähnlich sind; die Säure ist auch flüchtig wie diese, sie giebt aber mit Eisenoxydsalzen nicht den Niederschlag wie die Benzoësäure. Eine nähere Untersuchung konnte wegen geringer Menge der Säure nicht vorgenommen werden. *Fe.*

Atropin. Atropinum, Atropium, Daturin. Eine organische Base (1833) von Geiger und Hesse und fast gleichzeitig von Mein entdeckt; sie findet sich in allen Theilen der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*) wie des Stechapfels (*Datura stramonium*). Die Zusammensetzung der Base ist wie Liebig[3]) (1833) nachwies, $C_{34}H_{23}NO_6$.

Nachdem Brandes[4]) schon früher angeblich ein Atropin aus dem Kraut von Belladonna abgeschieden hatte, gelang es (1833) Geiger und Hesse[5]) aus dem Kraute, und unabhängig von ihnen Mein[6]) aus der Wurzel der Tollkirsche das eigentliche Alkaloid dieser Pflanze

---

[1]) Ausführlichere Untersuchungen über das Atomvolum der flüssigen Verbindungen, zugleich die Literatur über diesen Gegenstand enthaltend, finden sich in den Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 153 u. 303, u. Bd. C, S. 19. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI, S. 33. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 66. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. I, S. 68; Bd. V, S. 38. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. V, S. 44; Bd. VII, S. 269 u. 272. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 67.

Digitized by Google

rein darzustellen, und dieses erhielt dann den Namen Atropin. Geiger und Hesse stellten dann auch aus den Samen des Stechapfels (*Datura stramonium*) das Daturin dar, von welchem Planta [1]) zeigte, dass es die gleiche Zusammensetzung und die gleichen Eigenschaften wie das Atropin habe, daher mit ihm identisch sei.

Zur Darstellung des Atropins aus dem wässerigen Extracte des Belladonnakrautes wird dieses mit Wasser behandelt, die Lösung abfiltrirt, mit Aetznatron bis zur alkalischen Reaction versetzt, und dann mit dem anderthalbfachen Volumen Aether geschüttelt. Der Aether, welcher das, durch das Natron von einer Säure geschiedene, Atropin hierbei aufnimmt, trennt sich schnell wieder von der Flüssigkeit und wird abgegossen. Die Behandlung mit Aether wird auf dieselbe Weise wiederholt. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt das Atropin, gemengt mit Fett und Chlorophyll, zurück. Man übergiesst mit etwas Wasser, neutralisirt mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Säure, 9 Thle. Wasser), setzt dann noch einen geringen Ueberschuss derselben hinzu und schüttelt die Lösung mit nur eben so viel frisch bereiteter Blutkohle, dass die braungefärbte Flüssigkeit gelblich erscheint. Man filtrirt dann von der Kohle, und scheidet durch Natronlauge das Atropin, das nach starkem Umrühren als weisses Pulver oder in Gestalt zäher Flocken niederfällt. Die vom Atropin filtrirte Flüssigkeit und das Aussüsswasser setzen nach einiger Zeit noch einen Niederschlag von Atropin ab (Geiger und Hesse).

Aus der Belladonnawurzel erhält man das reine Atropin, wenn man 24 Thle. der zwei- bis dreijährigen getrockneten und zerstossenen Wurzel mit 60 Thln. Weingeist von 85 bis 90 Proc. mehrere Tage digerirt, den Auszug abpresst und den Rückstand noch einige Male in gleicher Weise extrahirt. Den vereinigten und filtrirten geistigen Auszügen giebt man 1 Thl. Kalkhydrat hinzu, das man mit ein wenig der Flüssigkeit vorher angerieben hat, und lässt sie 24 Stunden damit in Berührung, während welcher Zeit man öfters umschüttelt. Die Flüssigkeit wird dann von dem starken Niederschlage abfiltrirt, durch Zugeben von verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht und der dadurch entstandene Gyps ebenfalls durch Filtration getrennt. Hierauf destillirt man bis über die Hälfte ab, vermischt den Rückstand in der Retorte mit 6 bis 8 Thln. Wasser, und lässt in gelinder Wärme den Weingeist vollständig verdampfen. Die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit wird, wenn sie trübe ist, filtrirt, bis auf 2 Thle. eingeengt und nach dem Erkalten in flachen Gefässen vorsichtig und allmälig mit so viel einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali vermischt, dass sie schmutzig trübe erscheint, wonach sich in der Ruhe ein Harz absetzt, das man durch Filtration trennt. Ein Ueberschuss von kohlensaurem Kali ist natürlich zu vermeiden, weil dadurch zugleich Atropin gefällt werden würde. Die vom Harze befreite Flüssigkeit, welche das schwefelsaure Atropin enthält, wird nun mit kohlensaurem Kali in geringem Ueberschusse zur Abscheidung des Atropins versetzt. Man lässt den entstandenen gallertartigen Niederschlag von Atropin ungefähr 24 Stunden in der Flüssigkeit, wonach er etwas krystallinisch wird und leichter die Flüssigkeit entlässt; dann sammelt man ihn auf einem Filter, süsst ihn nicht oder doch nur sehr wenig aus, weil er sich feucht in dem

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 246 u. 252.

Digitized by Google

noch unreinen Zustande ziemlich reichlich in Wasser löst, befreit ihn durch Pressen von der Mutterlauge und trocknet ihn. Nach dem Trocknen wird dies unreine Atropin zerrieben, zur Reinigung mit ein wenig Wasser zu einem Teige angerührt und von diesem durch Pressen zwischen Papier das Flüssige entfernt. Der Rückstand ist ziemlich reines Atropin, das durch Auflösen in 5 Thln. erwärmten höchst rectificirten Weingeist, Ausgiessen der Lösung auf das 6- bis 8fache Volumen Wasser und langsames Verdunsten, in Krystallen gewonnen werden kann. Durch Pressen und Umkrystallisiren lassen sich dieselben vollkommen rein erhalten; oder die weingeistige Lösung wird mit Blutkohle geschüttelt, die entfärbte Flüssigkeit filtrirt, der Weingeist grösstentheils abdestillirt, worauf man den Rückstand in gelinder Wärme verdunsten lässt.

Richter[1]) stellt einen Auszug der Belladonnawurzel mit kaltem Wasser dar, welchen er durch Erwärmung auf 25° C. und Zusatz von Hefe zuerst in Gährung versetzt zur Zerstörung des Zuckers, die gegohrene Masse wird dann aufgekocht, durch ein Tuch gegossen und zu einem dünnen Extract eingedampft, welches mit $^1/_2$ Pfd. Ammoniak und 4 Pfd. Weingeist digerirt wird. Das Filtrat, welches neben Atropin Atropasäure (s. S. 541) und Schillerstoff enthalten soll, wird nach dem Eindampfen im Wasserbade nochmals mit 2 Unzen Ammoniak und 1 Pfd. starkem Weingeist behandelt, und der durch Schütteln erhaltenen gleichförmigen Mischung 1 Pfd. Aether zugesetzt. Aus der durch Absetzen erhaltenen klaren Tinctur wird der Weingeist und Aether abdestillirt, und der mit etwas Wasser versetzte Rückstand im Wasserbade eingedampft und dann mit Ammoniak versetzt, wobei sich unreines Atropin abscheidet. Zur Entfernung des Ammoniaks wird die Masse zuerst mit etwas Wasser verdünnt, dann in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gelöst und mit Blutkohle digerirt. Nach dem Eindampfen der heiss filtrirten Flüssigkeit wird die concentrirte Lösung von schwefelsaurem Atropin mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag von Atropin mit etwas Ammoniak abgewaschen und in der Wärme getrocknet.

Nach Bouchardat[2]) stellt man das Atropin aus dem Belladonna-Extract dar, indem man die wässerige Lösung desselben mit jodhaltendem Jodkalium fällt, den Niederschlag abscheidet und mittelst Zink und Wasser zersetzt, das Zinkoxyd mit kohlensaurem Kali ausfällt und das Atropin mittelst Alkohol auszieht.

Rabourdin[3]) presst das frische, zur Zeit der beginnenden Blüthe gesammelte Kraut aus, erhitzt den Saft zum Coaguliren des Eiweisses auf 80° bis 90° C., und filtrirt. Je 1 Liter klaren Saftes wird nach dem Erkalten mit 4 Grm. Kalihydrat und 30 Grm. Chloroform geschüttelt; dieses löst dabei das Atropin auf und scheidet es beim Stehen als eine grünliche ölige Flüssigkeit ab, welche abgenommen und nach dem Abwaschen in einer Retorte destillirt wird; der Rückstand wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei ein grünes Harz zurückbleibt, dann mittelst kohlensaurem Kali gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. In Ermangelung von frischem Kraut kann man das officinelle Belladonnaextract in ähnlicher Weise behandeln.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI, S. 29. — [2]) Gazette médicale 1848, p. 991.
[3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXX, p. 381.

Digitized by Google

Aus dem Samen der Stechapfeln wird das Atropin erhalten, indem man sie zerstossen mit Alkohol, dem $^1/_{50}$ seines Gewichtes an Schwefelsäure zugesetzt ist, in der Wärme wiederholt extrahirt. Der Auszug wird mit überschüssigem pulverförmigen Kalkhydrat behandelt, nach einigen Stunden abfiltrirt und dann mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Nachdem der Gyps abfiltrirt ist, wird der grösste Theil des Alkohols aus dem Filtrat abdestillirt, die rückständige Flüssigkeit mit Wasser versetzt und im Wasserbade die letzten Theile Alkohol verflüchtigt. Aus der wässerigen Flüssigkeit, die von einem oben aufschwimmenden Oele getrennt ist, wird das Atropin durch kohlensaures Kali gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, zwischen Papier abgepresst und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen; das Filtrat wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und durch Thierkohle entfärbt, dann filtrirt, die Flüssigkeit abgedampft und aus der wässerigen Lösung des Rückstandes die Base mit kohlensaurem Kali gefällt. Das so erhaltene unreine Atropin wird in 4 bis 5 Thln. absoluten Alkohols gelöst und die Lösung nach Zusatz von Wasser in flachen Schalen an der Luft verdunstet.

Die Ausbeute an Atropin wird sehr verschieden angegeben, und ist auch wohl nach Beschaffenheit des Materials sehr wechselnd, 1000 Thle. getrockneter Belladonnawurzeln sollen etwa 2 bis 3 Thle. Atropin geben.

Das Atropin wird durch Erkalten der heissen wässerigen, wie beim Verdampfen der weingeistigen Lösung krystallinisch erhalten; es bildet dann farblose seidenartige büschelförmig vereinigte Nadeln; zuweilen wird es bei sehr langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung als eine glasartige amorphe durchscheinende Masse erhalten. Das reine Atropin ist geruchlos, unrein riecht es oft unangenehm narkotisch, es schmeckt aber widrig bitter und etwas scharf und reagirt alkalisch. Es löst sich nur schwierig in Wasser; nach Geiger und Hesse braucht 1 Thl. Atropin 500 Thle. kaltes und 30 Thle. heisses Wasser; 1 Thl. Daturin 280 Thle. kaltes und 72 Thle. heisses Wasser, nach v. Planta löst 1 Thl. reines Atropin sich in 299 Thln. kaltem und in weniger heissem Wasser. 1 Thl. kalter Weingeist löst nach Geiger und Hesse $^1/_8$ Atropin oder $^1/_3$ Daturin; nach v. Planta ist es fast in jeder Menge heissem Weingeist löslich; von Aether braucht das Atropin 63, das Daturin 21 Thle. in der Kälte, weniger in der Wärme (Geiger und Hesse). Diese abweichenden Angaben über die Löslichkeit dieser Base haben ihren Grund wohl in der Veränderung, welche dieselbe beim längeren Erwärmen mit Flüssigkeiten erleidet.

Das wasserfreie Atropin schmilzt bei 90° C. zu einer klaren durchsichtigen, nach dem Erkalten brüchigen Masse, welche etwas stärker erhitzt, nach dem Erkalten oft krystallinisch erstarrt; bei 140° C. verflüchtigt es sich unter Zersetzung des grössten Theiles.

Das Atropin ist eine leicht veränderliche Base; längere Zeit in feuchtem Zustande mit der Luft in Berührung zeigt sich ein widriger Geruch, der von einer neuen Base herrühren soll, welche Berzelius Tropin nennt. Die gleichen Veränderungen erleidet auch das gelöste Atropin; dampft man Lösungen desselben, welche beim Erkalten krystallisiren würden, langsam ein, so bleiben zuletzt firnissartige Massen zurück, in welchen sich beim längeren Stehen wieder einzelne Krystalle bilden. Lässt man das krystallisirte Atropin längere Zeit mit seiner

Digitized by Google

Mutterlauge in Berührung, so verschwinden die Krystalle wieder, die Flüssigkeit wird gelb und widrig riechend; kohlensaures Kali scheidet aus der Lösung der Masse dann theils unverändertes Atropin ab, theils Tropin als eine ölige Masse; diese letztere Base ist noch nicht näher bekannt, sie zeigt aber stark alkalische Reaction.

Eine Lösung von Atropin oder einem Atropinsalz wird durch Chlorgas, welches nur schwach einwirkt, gelb gefärbt; die Lösung enthält dann aber viel salzsaures Atropin. Jodlösung färbt das Atropin braun.

Beim Lösen von Atropin in Salpetersäure wird die Flüssigkeit zuerst blassgelb, dann orange, zuletzt aber wieder farblos; die Lösung enthält dann kein Atropin mehr.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Base anfangs ohne Zersetzung; in der Wärme wird die Lösung bald roth und dann schwarz unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Wird Cyangas in eine concentrirte alkoholische Lösung von Atropin geleitet, so bildet sich eine blutrothe Flüssigkeit, und nach dem Verdampfen des Alkohols bleibt ein in Wasser unlöslicher Syrup (Hinterberger).

Kalihydrat verwandelt das Atropin schon bei gewöhnlicher Temperatur zuerst in Tropin, welches bald, besonders bei gelindem Erwärmen, sich unter Entwickelung von Ammoniak weiter zersetzt.

Ammoniakflüssigkeit und die kohlensauren Alkalien sollen das Atropin wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändern; dagegen soll Blutkohle (gut ausgewaschene?) schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen das Atropin unkrystallisirbar machen.

Diese leichte Zersetzbarkeit des Atropins erschwert seine Abscheidung; bei seiner Darstellung ist es wesentlich, höhere Temperatur, so wie längere Einwirkung von Alkalien oder von Blutkohle und selbst der Lösungsmittel möglichst zu vermeiden, und das krystallisirte Atropin daher schnell von der Mutterlauge zu trennen und zu trocknen. Das Atropin zeigt die giftige Wirkung der Belladonna und der Datura auf den thierischen Organismus im hohen Grade; es bringt zuerst ein Gefühl von Trockenheit im Halse hervor, mit erschwertem Schlucken, bei stärkeren Dosen bewirkt es Schwindel und selbst den Tod. Eigenthümlich ist besonders seine Wirkung auf das Auge; selbst in sehr geringer Menge bewirkt es eine starke und lange andauernde Erweiterung der Pupille; ein Tropfen einer Lösung, welche höchstens $^1/_{1000}$ Atropin enthält, bewirkt eine so starke Erweiterung der Pupille, dass man kaum noch Zeichen der Iris sehen kann, und dieses kann mehrere Tage anhalten. $^1/_8$ Gran Daturin tödtete einen Sperling innerhalb weniger Stunden; auf Kaninchen scheint es dagegen keine Wirkung hervorzubringen. Bei Vergiftungen von Menschen mit *Datura stramonium* konnte das Daturin im Harn aufgefunden werden (Bouchardat). Das Atropin ist als Heilmittel bei chronischen Nervenleiden angewendet, nach Versuchen in Gaben von 0,002 bis 0,010 Grm.; 1 Thl. Atropin soll in seiner Wirkung 200 Thln. Extract oder 600 Thln. Kraut gleichkommen.
Fe.

Atropinsalze. Das Atropin ist eine starke Base und sättigt die Säuren vollständig; die Salze sind von Geiger und Hesse, ausführlicher von v. Planta untersucht; sie können direct durch Sättigen

der Base dargestellt werden, sind grösstentheils unkrystallisirbar und geruchlos und schmecken scharf und bitter; sie sind meistens in Wasser und Alkohol löslich, aber kaum löslich in Aether; die Lösungen der Salze verändern sich beim Erwärmen weniger leicht als die des reinen Atropins; sie wirken auf den thierischen Organismus wie dieses ein. Aus ganz concentrirten Lösungen der Atropinsalze fällen reines oder kohlensaures Kali oder Natron, so wie kaustisches Ammoniak Atropin im anfangs flockigen oder pulverförmigen Zustande; der Niederschlag löst sich aber im Ueberschuss des Fällungsmittels, beim längeren Stehen in der Flüssigkeit wird er zähe und ballt zu wachsähnlichen Klumpen zusammen. Kohlensaures Ammoniak, doppelt-kohlensaures und phosphorsaures Natron, so wie Natrium-Iridiumchlorid fällen die Salze nicht; auch reines Jodkalium fällt die Salzlösung nicht; jodhaltendes Jodkalium, so wie Jodtinctur giebt einen kermesbraunen, Kalium-Quecksilberjodid einen weisslichen käsigen Niederschlag; Quecksilberchlorid fällt nur concentrirte Lösungen, der weisse Niederschlag ist in Salzsäure wie in Salmiak löslich. Platinchlorid und Goldchlorid geben gelbe Niederschläge, welche nur schwierig krystallinisch erhalten werden können, anfangs pulverig sind, leicht aber harzartig zusammenballen; das Platindoppelsalz ist noch nicht rein dargestellt. Rhodankalium fällt die Atropinsalze nicht; Pikrinsalpetersäure giebt einen pulverförmigen gelben Niederschlag; Galläpfeltinctur fällt die Salze in Flocken, aber erst auf Zusatz von Salzsäure.

Chlorwasserstoff-Atropin. Wird trockenes Atropin mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt, so schmilzt es zu einer durchsichtigen gelblichen Masse, die in Wasser löslich ist und beim Abdampfen der Lösung krystallisirt und glänzende sternförmig gruppirte Nadeln bildet, wie sie auch durch Abdampfen einer Lösung von Atropin in wässeriger Salzsäure erhalten wurden (Geiger und Hesse). v. Planta konnte das Salz nicht krystallinisch erhalten; ward die concentrirte alkoholische Lösung in Aether gegossen, so schied sich das Salz syrupartig aus, ohne beim längeren Stehen selbst in Eis krystallinisch zu werden; wenn die Salzlösung mehrere Tage bei 30° bis 40° C. stand, bildeten sich eben so wenig Krystalle; auch bei Anwendung grösserer Quantitäten Salzlösung konnte Merk das Salz nicht krystallisirt erhalten; die Angaben von Geiger und Hesse über die Darstellung und Eigenschaften des krystallisirten Salzes sind daher noch nicht erklärt. Nach Planta ist das trockene Salz eine glasartige Masse; es löst sich in Wasser, nur in concentrirter Lösung wird es durch Quecksilberchlorid und selbst Platinchlorid gefällt; das Platinsalz ist sehr leicht löslich in Salzsäure und lässt sich nicht leicht ganz rein darstellen.

Das Chlorwasserstoff-Atropin-Goldchlorid, $C_{34}H_{23}NO_6 \cdot HCl + AuCl_3$, wird durch Fällen der Atropinlösung mit Goldchlorid erhalten; um aber das harzartige Zusammenballen des Niederschlages zu vermeiden, muss man die concentrirte Lösung von Atropin in Salzsäure tropfenweise in eine verdünnte Goldchloridlösung giessen, unter fortwährendem Umschwenken des Glases; der anfangs pulverige Niederschlag verwandelt sich dann bald in einen schön goldgelben Krystallbrei. Das Doppelsalz ist nur wenig löslich in Wasser wie in Salzsäure; es verliert bei 100° C. kein Wasser und schmilzt bei 135° C.

Essigsaures Atropin. Das Salz soll in perlmutterglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisiren, luftbeständig und sehr

Digitized by Google

löslich in Wasser sein; beim Erwärmen verliert es leicht Essigsäure (Geiger und Hesse).

Krokonsaures Atropin soll eine gelbe nicht krystallinische Masse sein.

Rhodizonsaures Atropin soll hyacintroth durchscheinend sein.

Salpetersaures Atropin ist eine gummiähnliche an der Luft feucht werdende Masse.

Schwefelsaures Atropin, $C_{34}H_{23}NO_6$, $HO.SO_3$, soll nach Geiger und Hesse leicht krystallisiren; Planta und Merk konnten das Salz nicht krystallinisch darstellen.

Weinsaures Atropin ist eine durchsichtige gummiartige, an der Luft feucht werdende Masse. *Fe.*

Attraction, chemische, s. Verwandtschaft.

Aufbrausen (*effervescere*), das Entweichen gasförmiger Substanzen aus Flüssigkeiten unter Geräusch und Aufschäumen, namentlich das rasche Entweichen, ohne Anwendung äusserer Wärme, z. B. der Kohlensäure bei Zersetzung kohlensaurer Salze durch andere Säuren, des Wasserstoffgases beim Auflösen von Zink und Eisen in Salzsäure, des Stickoxydgases bei Auflösung von Kupfer in Salpetersäure u. s. w. *P.*

Aufgiessen oder Infundiren heisst, einem Körper durch Uebergiessen mit einer Flüssigkeit Theile entziehen, welche in dieser Flüssigkeit löslich sind. Nach der Natur der letzteren unterscheidet man einen wässerigen, alkoholischen etc. Aufguss, und nach der angewandten Temperatur einen kalten, warmen und heissen Aufguss. Im engeren Sinne nennt man in der Pharmacie jedoch nur das Product der Einwirkung von kaltem oder siedendem Wasser auf Pflanzenstoffe einen Aufguss oder ein Infusum. Die zu dieser Operation dienlichen Gefässe sind die sogenannten Infundirbüchsen, von Zinn oder Porcellan, welche mit wohlschliessenden Deckeln versehen sind, und häufig nach geschehener Infusion noch eine Zeitlang im Wasserbade erwärmt werden. Im Allgemeinen ist ein Aufguss einer Abkochung vorzuziehen, sobald der zu extrahirende Stoff flüchtige Bestandtheile enthält. *Fe.*

Auflösen, Lösen (*Dissolvere*), **Auflösung**, Lösung (*Dissolutio*, *Solutio*), **Auflösungsmittel** (*Menstruum*, *Dissolvens*). Wenn ein fester Körper, mit einem tropfbarflüssigen zusammengebracht, flüssig wird, und sich darin zu einer in allen Partikeln gleichartigen Masse vertheilt, so sagt man, er habe sich gelöst, sei aufgelöst worden in dem als Lösungsmittel dienenden flüssigen Körper. z. B. Salpeter oder Zucker in Wasser. Wenn die Auflösung stattgefunden, so bleibt der feste Körper in der ganzen Menge des Lösungsmittels gleichmässig vertheilt, wie lange man dieselbe auch der Ruhe überlassen mag (Gay-Lussac[1]).

Man hat früher einen Unterschied zwischen Lösung und Auflösung festzuhalten gesucht; mit dem ersten Ausdruck den in obigen Beispielen stattfindenden Vorgang die Bildung einer gleichmässigen

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XI, p. 296 u. ff.; auch Hunt in Liebig u. Kopp's Jahresber. 1855, S. 268. Auch ferner ebendas. 1858, S. 310 u. 886.

Digitized by Google

Flüssigkeit ohne Veränderung der chemischen Constitution der Körper bezeichnet, Auflösung aber genannt, wenn die chemische Natur der Körper beim Zusammenbringen sich ändern musste, um eine homogene Flüssigkeit bilden zu können, wie z. B. wenn kohlensaurer Kalk oder metallisches Kupfer in Salpetersäure, oder Zink in Schwefelsäure gebracht werden. Es ist aber einleuchtend, dass hierbei nicht nur Lösung der genannten Körper stattfindet, sie gehen in neue zusammengesetzte Körper über und lösen sich als solche auf; die Kohlensäure des Kalkes entweicht, und der entstehende salpetersaure Kalk löst sich im Wasser; oder die Salpetersäure wird theilweise zerlegt, giebt an das Kupfer Sauerstoff ab, das gebildete Kupferoxyd vereinigt sich mit einem anderen Antheil Salpetersäure und das entstandene salpetersaure Kupferoxyd ist der aufgelöste Körper. Die Schwefelsäure kann sich nur mit dem durch Wasserzersetzung entstehenden Zinkoxyd zu schwefelsaurem Zinkoxyd vereinigen, was in dem Rest des Wassers löslich ist. Da es in vielen Fällen unentschieden ist, ob eine chemische Aenderung vor dem Uebergang in den flüssigen, aufgelösten Zustand stattgefunden oder nicht, so pflegt man die bezeichnete Unterscheidung nicht mehr festzuhalten.

Man bezeichnete früher das Schmelzen fester Körper durch die Wärme als „einfache Lösung“, die Auflösung eines solchen in einer Flüssigkeit als „zusammengesetzte“ Lösung, weil zur Ueberführung eines festen Körpers in die tropfbarflüssige Form die Aufnahme von Wärme stets erforderlich ist und bei der Lösung durch eine Flüssigkeit stets Wärme gebunden wird, so dass, wenn nicht gleichzeitig stattfindende chemische Vorgänge, welche Wärme entwickeln, die Erscheinung verdunkeln, die Auflösung stets einen niedrigeren Temperaturgrad zeigt, als der feste und flüssige Körper vor ihrer Mischung besassen (s. Kältemischungen 1ste Aufl. Bd. IV, S. 210). Sind die zu lösenden Körper der Art, dass sie mit dem Lösungsmittel eine chemische Verbindung bilden, können sie Wasser als Krystallwasser aufnehmen, so beobachtet man häufig die Temperaturerniedrigung nicht, oft sogar eine Erwärmung, so z. B. wenn wasserfreies schwefelsaures Natron oder Chlorcalcium in Wasser geworfen werden, weil mehr Wärme entwickelt wird durch Bindung des Krystallwassers, als Wärme gebunden wird bei der Ueberführung des festen Salzes in den flüssigen aufgelösten Zustand. Wendet man aber statt der von ihrem Krystallwasser durch Erhitzen befreiten Salze die krystallisirten an, so wird die Temperatur der Lösung ebenso erniedrigt, als ob man Salze, die kein Wasser binden, wie Chlorkalium, Kochsalz, Salpeter gelöst hätte.

Favre und Silbermann[1]) haben eine Uebersicht der Wärmemenge mitgetheilt, welche bei der Lösung von je einem Gramm einer grossen Zahl von Salzen absorbirt wird. Auch Person[2]) hat wichtige Untersuchungen in dieser Hinsicht angestellt und gezeigt, dass die latent werdende Wärme bei höheren Temperaturen kleiner ist, als bei Auflösung der Salze in gleich viel Wasser bei niedrigeren Temperaturen, und dass bei der Lösung mancher Salze, z. B. des Kochsalzes und des Salpeters in weniger Wasser, weniger Wärme gebunden wird, als bei dem Lösen in mehr Wasser.

---

[1]) Compt. rend. T. XXIV. p. 1081; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 58.
[2]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 56, ebendas. 1851, S. 57; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 139.

Digitized by Google

Wenn zwei tropfbare Flüssigkeiten sich in jedem Verhältniss mischen, so nennt man dies keine Lösung, sondern eine Mischung. Sehr häufig ist dies jedoch nicht der Fall, sondern jede der beiden Flüssigkeiten wird von der anderen nur in einer bestimmten Menge aufgenommen. Es unterscheiden sich solche Lösungen dann von denen fester Körper nur dadurch, dass, da beide Körper schon flüssig waren, eine Temperaturerniedrigung nicht eintreten kann. Bringt man die Flüssigkeiten in solchem Verhältniss zusammen, dass die eine von der anderen nicht vollständig gelöst werden kann, so bilden sich in der Regel zwei Schichten, wovon die eine den einen, die andere den anderen Körper in überwiegender Menge enthält. Mischt man z. B. Wasser und Aether zu gleichen Theilen miteinander, so schwimmt nach einiger Zeit obenauf Aether, der Wasser gelöst enthält, und die untere Schicht wird von einer Lösung von Aether in Wasser gebildet. Ueber die Lösung von gasförmigen Flüssigkeiten s. Absorption Bd. I, S. 19.

Das Wasser ist eine Flüssigkeit, welche sehr viele Substanzen zu lösen vermag, von den starren, einfachen Stoffen jedoch nur wenige und nur in geringer Menge (Brom, Jod). Andere Flüssigkeiten, wie Alkohol, Aether, ätherische und fette Oele sind oft geeignet die Substanzen zu lösen, welche in Wasser sich nicht lösen (Harze, Fette u. dergl.).

Die Lösungen haben häufig ein grösseres specifisches Gewicht, als dem arithmetischen Mittel aus den Dichtigkeiten ihrer Bestandtheile entspricht. Das Lösungsmittel, sofern es flüchtig ist, verdampft beim Erwärmen, die Lösungen sieden aber bei höherer Temperatur als das reine Lösungsmittel, und zwar steigert sich dieselbe um so mehr, je mehr des festen Körpers die Lösung enthält, bis sie damit gesättigt ist, wo derselbe sich auszuscheiden beginnt und als Bestandtheil der Lösung nicht mehr in Betracht kommt. Bei derjenigen Temperatur, bei der ihre gesättigte Lösung kocht, lassen sich alle Salze vollkommen austrocknen (Legrand).

Wenn man verdünnte wässerige Lösungen einer Temperatur unter 0° C. aussetzt, so scheidet sich aus ihnen oft ein Theil des Wassers als Eis ab; die übrigbleibende Flüssigkeit bildet eine gesättigtere Lösung des festen Körpers.

Die Leichtigkeit, mit welcher eine Substanz von den Lösungsmitteln aufgenommen wird, hängt nicht nur von ihrer Auflöslichkeit (s. d.) in denselben ab, sondern häufig von der Grösse der Oberfläche (welche man durch Pulverisiren zu vermehren pflegt) und anderen Verhältnissen. Giesst man das Lösungsmittel auf den festen Körper, so wird dieser in der Regel am Boden des Gefässes liegen bleiben, die entstehende Lösung ist schwerer als das reine Lösungsmittel, bleibt daher ebenfalls unten stehen und verhindert den Zutritt der übrigen auflösenden Flüssigkeit. Diesem Uebelstand kann man abhelfen, dadurch, dass man den festen Körper in einem Beutel, Korb, oder Sieb aus geeignetem Material nur eben in die Flüssigkeit eintaucht, so dass die sich bildende Lösung auf den Boden des Gefässes sinkt, und daher stets frisches Lösungsmittel seine Wirkung äussern kann. Abgesehen von der leichteren Löslichkeit der meisten Körper in erwärmten Lösungsmitteln, bewirkt das Erhitzen in von unten geheizten Gefässen etwas Aehnliches, wie das Umrühren oder das Aufhängen der zu lösenden Substanz an der Oberfläche der Flüssigkeit, die mit dem am Boden liegenden festen Körpern in Berührung befindlichen Flüssigkeits-

Digitized by Google

theile werden am stärksten erwärmt, und dadurch in die Höhe zu steigen und frischen Platz zu machen gezwungen. Tritt Sieden ein, so bewirken die sich am Boden bildenden Dampfblasen ein eigentliches mechanisches Umrühren oder Schütteln, was man, wo die genannten Verfahren sich nicht eignen, gewöhnlich zur Beförderung des Auflösens anzuwenden pflegt.

Manche Substanzen jedoch verwandeln sich bei der Uebergiessung mit dem Lösungsmittel durch Einsaugen desselben leicht in einen zähen Klumpen, der sich nicht leicht vertheilen lässt, und dann dem Lösungsmittel nur eine sehr geringe Oberfläche bietet, so verhalten sich z. B. viele Harze u. s. w.; solchen pflegt man unlösliche Körper, grobes Glaspulver und dergleichen beizumischen, um das Zusammenballen zu verhindern und das Eindringen des Lösungsmittels zu erleichtern. In diesen Fällen ist es oft zweckmässig, wenigstens Anfangs, Erwärmung zu unterlassen. Andere Körper saugen sich mit dem Lösungsmittel in der Kälte leicht ganz voll und werden dann beim Erwärmen leichter gelöst, z. B. Leim. *V.*

Auflöslichkeit, Löslichkeit. Die Lösungskraft der Flüssigkeit wirkt sehr verschieden auf die verschiedenen Körper ein. Manche Körper, z. B. viele Salze, werden nur von Wasser gelöst, gar nicht oder weniger leicht von Alkohol, Aether, Oelen; andere lösen sich nur in einer der zuletzt bezeichneten oder einer anderen Flüssigkeit. Ferner sind die festen Substanzen in sehr ungleicher Menge in ihren Lösungsmitteln löslich, wonach man sie als leicht- oder schwerlöslich bezeichnet. Es ist unrichtig, diese Unterscheidung auch darauf anzuwenden, ob ein Körper rasch oder langsam von dem Lösungsmittel aufgenommen wird, denn dies hängt von Umständen ab, welche in der Dichtheit ihrer Masse, ungenügender Berührung und dergleichen begründet sind und kann bei demselben Körper, je nachdem er krystallisirt oder gepulvert ist u. s. w., sehr verschieden gefunden werden.

Wenn ein Körper überhaupt löslich in einer Flüssigkeit ist, so wird er in der Regel in grösserer Menge bei erhöhter als bei niederer Temperatur aufgenommen. Die Erhöhung der Temperatur steigert jedoch die Löslichkeit der verschiedenen Substanzen sehr ungleich, und man hat bis jetzt hierfür den Grund nicht kennen gelernt. Für jede gegebene Temperatur besteht aber eine bestimmte Grenze, über die hinaus eine Substanz von einem bestimmten Lösungsmittel nicht aufgenommen wird. Eine Lösung, welche in dieser Weise so viel von der festen Substanz enthält, als sie bei der gegebenen Temperatur aufnehmen kann, wird gesättigt oder concentrirt genannt.

Man kennt Körper, die so leichtlöslich sind, dass nicht einmal ihr gleiches Gewicht an Wasser erforderlich ist, um sie aufzulösen, und wieder andere, von denen 1 Thl. das hunderttausendfache Gewicht Wasser selbst bei 100° C. bedarf. Die chemische Constitution der Körper scheint hierbei nicht in Betracht zu kommen. Die alkalischen Erden, Baryt, Kalk und Magnesia bilden mit mehreren Säuren in Wasser lösliche Salze, ebenso sind viele Salze, welche Schwefelsäure enthalten, in Wasser löslich. Aber der schwefelsaure Baryt ist nahezu das in Wasser unlöslichste Salz, welches wir kennen, der schwefelsaure Kalk ist nur schwer, die schwefelsaure Magnesia aber leicht löslich

in Wasser. Zu übersehen möchte hierbei nicht sein, dass die grosse Mehrzahl der Barytsalze weit schwerlöslicher ist als die Verbindungen, welche dieselben Säuren mit Kalk bilden, und dass wir nur wenig schwerlösliche Magnesiasalze kennen. Dass keine Verbindung des schwefelsauren Baryts mit Wasser bekannt ist, während Gyps und Bittersalz Krystallwasser aufnehmen, kann der Grund nicht sein, denn wir finden bei anderen analogen Verbindungen ebenfalls Löslichkeitsverschiedenheiten, ohne dass eine derselben Krystallwasser enthält. Chlorsilber ist unlöslich in Wasser, Chlorblei schwerlöslich, Chlorzink ausserordentlich leichtlöslich. Man kennt sonach bis jetzt keine Anhaltepunkte, nachdem sich im Voraus über die Löslichkeit eines Körpers Bestimmtes sagen liesse.

Man erhält nach Gay-Lussac[1]), eine für eine bestimmte Temperatur gesättigte Salzlösung mit gleichem Salzgehalt, man mag einen Ueberschuss desselben mit Wasser erhitzen und bis zu der bestimmten Temperatur erkalten lassen, oder mit kaltem Wasser übergossen langsam auf dieselbe Temperatur erheben. Dies ist jedoch nur richtig bei Salzen, welche entweder kein Krystallwasser enthalten, oder doch nur in einem Verhältniss mit Wasser krystallisiren. Salze, welche wie kohlensaures und schwefelsaures Natron in Verbindungen mit verschiedenem Wassergehalte zu krystallisiren vermögen, zeigen oft bei langsamem, ruhigem Erkalten der in früherer Temperatur gesättigten Lösungen die Erscheinung, dass sie sich in weit grösserer Menge in Wasser gelöst erhalten, oder sogenannte übersättigte[2]) Lösungen bilden, welche dann beim Umrühren, Schütteln oder durch die Berührung mit staubhaltiger Luft, oder wenn sie auf noch niedrigere Temperaturgrade abgekühlt werden, plötzlich unter Wärmeentwickelung krystallisiren[3]). Umrühren mit ausgeglühten Glasstäben, Durchtreiben von über Schwefelsäure u. s. w. gereinigter Luft[4]) veranlasst dagegen die plötzliche Krystallisation nicht.

Löwel hat ermittelt, dass bei folgenden Temperaturen in einer gesättigten Lösung *A*, in einer übersättigten Lösung *B*, auf 100 Thle. Wasser an wasserfreiem schwefelsauren Natron enthalten sind:

bei	0°	10°	13°	16°	17°	18°	19°	20°
A	5,0	9,3	11,2	14,3	15,6	16,8	18,1	19,6
B	19,6	30,5	34,3	38,7	40,0	41,6	43,4	44,7.

Von dem kohlensauren Natron hat Löwel[5]) ferner gezeigt, dass ausser der gewöhnlichen Verbindung mit 10 Aeq. Krystallwasser noch zwei verschiedene krystallisirbare Verbindungen, beide mit 7 Aeq. Krystallwasser dargestellt werden können, welche in Wasser leichter als das $NaO.CO_2 + 10HO$ löslich sind und zu der Entstehung von zweierlei scheinbar übersättigten Lösungen Anlass geben, indem sie sehr leicht in das gewöhnliche Salz übergehen. Das Salz mit 7 Aeq.

---

[1]) S. dessen ausführliche Abhandlung über Löslichkeit, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. IX, p. 296. — [2]) L. Gmelin, Handb. Bd. I, S. 10 u. 528 auch 107. — [3]) Löwel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 227; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 294 u. ff. u. 1851, S. 331 u. ff. — [4]) Löwel, Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 358 u. ff.; Lieben, Wien. akad. Ber. Bd. XII, S. 771 u. 1087 und Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 322.

[5]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 331 u. 334.

Digitized by Google

Krystallwasser ist auch schon von Mitscherlich [1]) beschrieben worden.

In einer Lösung von kohlensaurem Natron können in 100 Thln. Wasser an wasserfreiem kohlensauren Natron enthalten sein, wenn die Lösungen das Salz mit 10 Aeq. Wassergehalt enthält und mit *A* bezeichnet wird, wenn sie das erste Salz mit 7 Aeq. Wassergehalt aufgelöst hat, welches rhombische Krystalle bildet und diese mit *B* bezeichnet wird, wenn die Lösung des zweiten Salzes, welches 7 Aeq. Krystallwasser enthält und in quadratischen Tafeln krystallisirt *C* genannt wird, bei folgenden Temperaturgraden:

bei	0°	10°	15°	20°	25°	30°	38°	104°
A	7,0	12,1	16,2	21,7	28,5	37,2	51,7	45,5
B	20,4	25,3	29,6	38,6	38,1	43,5		
C	31,9	37,9	41,6	45,8				

Nach diesem scheint es, dass die Bildung übersättigter Lösungen stets von der Existenz von leichter löslichen Salzen mit verschiedenem Wassergehalt abhängt.

Die grössere Löslichkeit der Salze bei erhöhter Temperatur ist das gewöhnlichste; auch das nach Fuchs Angabe bei jeder Temperatur in Wasser gleichlösliche Kochsalz ist, wie Gay-Lussac ermittelte und Fehling [2]) und Karsten [3]) bestätigten, löslicher in warmem als kaltem Wasser. Aber nur bei einigen Salzen ist die Zunahme der Löslichkeit der der Temperatur proportional.

100 Thle. Wasser bei 0°C. lösen		für jeden Grad Temperaturerhöhung mehr
Chlorkalium	29,23 . . .	0,2738
Chlorbarium, wasserfrei	30,62 . . .	0,2711
Chlornatrium	35,15 . . .	0,04768
Schwefelsaures Kali	8,36 . . .	0,1741
Schwefelsaure Magnesia, wasserfrei	25,76 . . .	0,4716.

Bei den meisten steigt die Löslichkeit bei der Erwärmung anfangs viel rascher als die Temperatur. Eine graphische Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse mehrerer Salze verdeutlicht solche am zweckmässigsten.

Es bezeichnen in dem beistehenden Schema, Fig. 32:

Auf der horizontalen Axe der Coordinaten werden die Temperaturen von 10° zu 10°C., auf der verticalen die Gewichtsmengen bezogen auf 100 Thle. Wasser, aufgetragen. Die einzelnen Punkte der die Löslichkeit darstellenden Curve erhält man, indem man nach den durch Versuche gefundenen Zahlen die Temperatur als Abscisse, die Menge als Ordinate nimmt.

In einigen Fällen hat man eine geringere Löslichkeit von Substanzen in heissem als in dem kalten Lösungsmittel beobachtet. Das bekannteste Beispiel ist das Kalkhydrat. Erwärmt man klares gesättigtes Kalkwasser in einer verschlossenen Flasche, so trübt es sich, und wird beim Erkalten wieder hell. Aehnlich verhält sich die Lö-

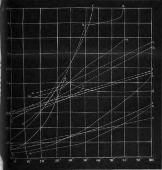
---

[1]) Handwörterb. 1ste Aufl. Bd. IV. S. 501 c. — [2]) Fehling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 382. — [3]) Karsten, Fortschr. d. Phys. 1845.

Digitized by Google

sung des **citron-** und **buttersauren Kalkes** und die in der Kälte gesättigte **Lösung des Ceroxyduls.**

Fig. 32.



a Borsäure, krystallisirte,
b Chlorsaures Kali,
c Salpetersauren Baryt,
d Schwefelsaures Natron,
e Schwefelsaures Kali,
f Salpetersaures Kali,
g Anderthalb kohlensaures Ammoniumoxyd mit 2 Aeq. Wasser,
h Schwefelsaure Magnesia, wasserfreie,
i Kaliumchlorid,
k Schwefelsaures Kupferoxyd,
l Bariumchlorid, wasserfreies,
m Natron, wasserfreies,
n Bariumchlorid, krystallisirtes.

Digitized by Google

Complicirte Lösungs- und Sättigungsverhältnisse treten ein, wenn mehrere Salze gleichzeitig im Ueberschuss dem Wasser dargeboten werden, und so beschaffen sind, dass sie der gewöhnlichen Annahme nach sich weder zersetzen noch bekannte Doppelsalze bilden.

Es kann dann sein, dass 100 Thle. Wasser bei einer bestimmten Temperatur weniger von dem einen und weniger von dem anderen Salze aufnehmen, wenn man sie mit einem Ueberschuss von beiden schüttelt, als sie von jedem einzelnen gelöst haben würden. In diesem Falle erhält man auch eine Lösung mit gleichem Gehalt an beiden Salzen wie die eben beschriebene, wenn man das Wasser erst mit dem einen Salze sättigt und dann einen Ueberschuss des zweiten hinzubringt, indem ein Theil des Salzes der gesättigten Lösung auskrystallisirt. Eine gesättigte Lösung von Kochsalz, mit Salmiak geschüttelt, nimmt viel Salmiak auf und scheidet etwas Kochsalz in Würfeln ab; aus einer gesättigten Salmiaklösung scheidet Kochsalz, indem es sich löst, etwas Salmiak dendritisch ab. Mischt man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Kochsalzlösung mit einer gesättigten Salmiaklösung, so entsteht ohne alle Temperaturveränderung ein Gemisch, welches sowohl noch etwas Kochsalz wie etwas Salmiak lösen kann. Auch beim Erwärmen mit Kochsalz wird von dem gesättigten Gemisch nur noch wenig Kochsalz aufgenommen und dieses beim Erkalten wieder abgeschieden; setzt man dagegen Salmiak während des Erwärmens zu, so löst es diesen Anfangs klar auf, fügt man mehr hinzu, so wird dieser zwar auch gelöst, aber Kochsalz reichlich ausgeschieden, beim Abkühlen löst sich das Kochsalz wieder auf und der in der Hitze aufgelöste Salmiak krystallisirt heraus. Aehnliche Verhältnisse zeigen Mischungen von Salmiak und Chlorkalium, letzteres mit Kochsalz oder Chlorbarium; auch salpetersaures Ammoniumoxyd und Natron scheinen sich ähnlich zu verhalten.

Von manchen Salzen löst das Wasser gleichviel auf, sei es mit einem Ueberschuss derselben allein oder mit einem zweiten Salze zugleich geschüttelt; von dem zweiten Salze wird aber dann eine kleinere Menge aufgenommen, z. B. eine gesättigte Lösung von Chlorkalium, oder Kalisalpeter löst nur wenig schwefelsaures Kali, und wenn eine mit letzterem gesättigte wässerige Auflösung mit den vorhergehenden Salzen geschüttelt wird, so fällt viel schwefelsaures Kali heraus.

Endlich kann eine gegebene Menge Wasser mehr von dem einen Salze auflösen, wenn es vorher mit dem zweiten gesättigt wurde, und zugleich auch noch mehr von dem zweiten aufnehmen. In diesem Falle können dreierlei Sättigungsverhältnisse unterschieden werden:

a) 100 Thle. Wasser von $18^3/_4{}^0$ C. mit dem Salze *A* gesättigt, werden mit überschüssiger Menge des Salzes *B* geschüttelt;
b) durch *B* gesättigtes Wasser wird mit *A* gesättigt;
c) das Wasser wird mit einem Ueberschuss beider Salze gesättigt.

In allen diesen Fällen findet keine Salzausscheidung statt.

	a.	b.	c.
A Salmiak	37,98	44,33	39,84
B Salpeter	37,68	30,56	38,62.

Bei der Behandlung von Gemischen, welche dreierlei Salze enthalten, werden diese Verhältnisse noch complicirter [1]).

[1]) Kopp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 260.

Digitized by Google

Es scheint schwierig, alle diese Verhältnisse anders zu erklären als durch die Bildung von Doppelsalzen und Theilung der Säuren in die verschiedenen Basen. *V.*

Aufschliessen. So bezeichnet man die Operationen, deren Zweck es ist, in Wasser, Säuren oder anderen Flüssigkeiten unlösliche Substanzen durch Einwirkung gewisser Körper löslich zu machen; es findet hauptsächlich Anwendung bei der krystallinischen Kieselsäure und den durch die gewöhnlichen Säuren nicht zerlegbaren Silicaten; aber auch bei anderen Substanzen kann man von Aufschliessen sprechen, so beim schwefelsauren Baryt u. a. Das Aufschliessen kann auf nassem wie auf trockenem Wege geschehen; hauptsächlich dies letztere Verfahren wird speciell unter der angegebenen Bezeichnung verstanden. Das Aufschliessen von Kieselsäure oder Silicaten geschieht durch Zusammenschmelzen derselben mit den reinen oder erdigen Alkalien, oder passenden Salzen dieser Basen, namentlich den kohlensauren und salpetersauren Salzen, so wie durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure (s. das nähere Verhalten bei Kiesel, Bestimmung, 1ste Aufl. Bd. IV, S. 319).

Bei dem Aufschliessen anderer Substanzen müssen die Mittel den Bestandtheilen entsprechend sein; schwefelsaurer Baryt wird durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, wie beim Kochen damit immer unvollständig zersetzt; schwefelsaurer Strontian und schwefelsaurer Kalk lassen sich schon durch Kochen mit kohlensaurem Natron vollständig in lösliches kohlensaures Salz überführen; geglühte Thonerde wird durch Glühen mit saurem schwefelsauren Alkali aufgeschlossen, Chromeisenstein u. s. w. durch Glühen mit salpetersaurem Alkali. Die Methoden des Aufschliessens wechseln daher zunächst nothwendig nach der Natur des aufschliessbaren Körpers, und werden daher bei diesen zu beschreiben sein (vergl. Bd. I, S. 820). *Fe.*

Augenschwarz, *Ophthalmo-Melanin*, ist das zwischen der Netz- und der Aderhaut des Auges der Wirbelthiere in einer besonderen Zellenschicht abgelagerte schwarze Pigment. Seine chemische Natur ist wie die der meisten, thierische Farbstoffe genannten, Substanzen noch sehr wenig erforscht.

Man hat versucht, das erwähnte schwarze Pigment durch Auswaschen der dasselbe enthaltenden Augenmembran rein zu erhalten, und gewann so ein schweres, schwarzes, in Wasser, Alkohol und Aether völlig unlösliches Pulver. Die ebenfalls in verdünnten Mineralsäuren wenig oder gar nicht lösliche Substanz wird von kaustischen Alkalien, jedoch nicht ohne Zersetzung (durch eine Entwickelung von Ammoniakgas angezeigt) gelöst.

Nach einer Untersuchung von Gmelin enthält die Asche des Melanin der Augen die allgemein verbreiteten mineralischen Bestandtheile des Thierkörpers: Chlornatrium, phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd.

Drei Elementaranalysen des Augenschwarz, von Scherer[1]) angestellt, ergaben in 100 Theilen: 58,0 C, 6,0 H, 14,0 N und 22,0 O.

Analysen schwarzer Pigmente anderer Theile des Thierkörpers, vom Augenschwarz durch Reagentien nicht unterscheidbar, sind von

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 63.

Digitized by Google

C. Schmidt[1]) und Heintz[2]) gemacht, haben aber von einander so abweichende Resultate gegeben, dass an Aufstellung einer chemischen Formel für den Stoff noch nicht zu denken ist.

Dass das Augenpigment in naher chemischer Beziehung zum Blutpigment stehe, ist wahrscheinlich, die Art dieser Beziehung aber bisher nicht näher definirt worden. *V—r.*

Augenstein (*Lapis divinus*), ein veraltetes Medicament, wird bereitet, indem man gleiche Theile von Kupfervitriol oder Grünspan, Alaun und Salpeter rasch in ihrem Krystallwasser schmilzt, ein Achtel Campher hinzusetzt, und das Ganze schnell auf Blech ausgiesst, wo es dann zu einer hellgrünlichen Masse erstarrt, welche kühlend, aber herbe metallisch schmeckt und sich ziemlich vollständig in Wasser löst.

Augenstein heisst auch zuweilen der Zinkvitriol, weil er gegen Augenkrankheiten gebraucht wird, so wie der Chalcedon, wenn er mit einer dem Auge ähnlichen Zeichnung versehen ist.

Augit, Pyroxen. Diese Namen umfassen eine ganze Classe von Mineralien, denen 1) eine gewisse monoklinoëdrische Krystallform (Prisma von nahe 87⁰ mit 74⁰ geneigter Basis) und 2) eine bestimmte chemische Zusammensetzung eigen ist, welche sich durch das allgemeine Formel-Schema $3.(RO)\ 2.[SiO_3]$ ausdrücken lässt. In dem Gliede (RO) treten besonders MgO, CaO, FeO, MnO und mitunter auch basisches Wasser auf, indem 3 Doppelatome $\dot{H}O$ an die Stelle von 1 Atom MgO treten (s. Isomorphismus, polymerer). Das Glied (SiO_3) besteht entweder bloss aus Kieselerde (thonerdefreie Augite) oder aus Kieselerde und Thonerde (thonerdehaltige Augite), indem 3 Atome Al_2O_3 hierbei 2 Atome SiO_3 polymer-isomorph vertreten.

Je nach der Art und relativen Menge der im Augit auftretenden Basen, RO = CaO, MgO, FeO und ($\dot{H}O$), zeigt sich dieses Mineral mit sehr verschiedenem äusseren Charakter, der sich nicht bloss auf Farbe, Glanz, Grad der Pellucidität und specifisches Gewicht, sondern auch auf die, zum Theil mit Winkeldifferenzen der Grundform verknüpfte krystallographische Ausbildung erstreckt, welche letztere es besonders ist, die zur Aufstellung der verschiedenen Augitspecies Veranlassung gegeben hat, von denen wir folgende als die wichtigsten hier anführen.

Gemeiner Augit, RO = CaO, MgO, FeO. Ein Theil der Kieselerde ist in mehreren dieser Augite durch Thonerde — 2 SiO_3 durch 3 Al_2O_3 — vertreten. Schwarze, grünlich oder bräunlich schwarze, undurchsichtige Krystalle und krystallinische Massen, spaltbar nach einem monoklinoëdrischen Prisma mit Winkeln von nahe 87⁰ und 93⁰. Specif. Gewicht = 3,33 bis 3,36. Die meist ringsum ausgebildeten Krystalle kommen gewöhnlich in basaltischen oder anderen vulcanischen Gebirgsarten eingewachsen vor, woher der Name basaltischer Augit. Von den sehr zahlreichen Fundstätten desselben nennen wir Aetna, Vesuv, Eifel, böhmisches Mittelgebirge, Fassathal, Island. In einigen dieser Augite ist MgO fast ganz durch CaO und FeO verdrängt. Der Hudsonit von Nordamerika enthält vorherrschend FeO und fast keine MgO; zugleich ist in ihm ein sehr beträchtlicher Theil der SiO_3 durch Al_2O_3 polymer-isomorph vertreten.

---

[1]) Lehmann, phys. Chem. Bd. I, S. 296. — [2]) Heintz, Zoochemie, S. 818.

Pyroxen. Mit dieser Benennung, obwohl dieselbe eigentlich der ganzen Augitfamilie zukommt, umfasst Dana gewisse grüne bis dunkelgrüne Augitvarietäten, wie Fassait, Kokkolith (aus einer Zusammenhäufung rundlicher, krystallinischer Körner bestehend), Funkit, Baikalit u. s. w. Ihre chemische Zusammensetzung unterscheidet sich von der des gemeinen Augit besonders durch eine geringere Menge von FeO.

Diopsid (weisser Augit, Mussit). RO besteht wesentlich nur aus CaO und MgO, doch in einigen Varietäten sind auch kleine Mengen FeO, MnO und selbst (HO) enthalten. Von weisser, graulich bis grünlich weisser und licht grüner Farbe. Mitunter sehr schön krystallisirt, so namentlich von der Mussa-Alpe in Piemont.

Malakolith. Ein an MgO reicher Augit, der zugleich (HO) enthält, und in welchem CaO und FeO nur untergeordnet aufzutreten pflegen. Wegen seines Wassergehaltes weniger hart als die wasserfreien Augite. Salit und Pyrgom schliessen sich, hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, theils dem Malakolith, theils dem Pyroxen und Diopsid an.

Diallag, Broncit sind, wie der Malakolith, wasserhaltige, an MgO reiche Augite, in welchen zugleich mehr oder weniger SiO_3 durch Al_2O_3 polymer-isomorph vertreten zu sein pflegt. Im Hypersthen ist FeO sehr vorherrschend. Alle diese Mineralien, welchen sich auch gewisse augitische Talke (s. Talk) anschliessen, haben wegen vorherrschender Deutlichkeit gewisser Spaltungsflächen, blättrige Structur.

Asbestartige Augite sind wasserhaltige Kalk-Magnesia-Augite von faseriger Structur. Einige derselben treten als Paramorphosen auf. Dies ist z. B. der Fall mit dem Traversellit[1]) (s. d.), ein wasserhaltiger Eisen-Magnesia-Augit von Traversella in Piemont. Auch scheint hierher ein fast reiner Eisen-Augit zu gehören, welchen Gruner[2]) analysirt hat.

Endlich sind hier noch folgende augitische Mineralien zu nennen. Aegyrin, wahrscheinlich ein Kalk-Natron-Augit; Akmit (s. d.), in welchem SiO_3 durch Al_2O_3 und Fe_2O_3 vertreten wird; Spodumen (s. Akmit), in welchem Al_2O_3 für $3RO$ auftritt; Jeffersonit, ein zinkhaltiger Augit; Rhodonit, ein Mangan-Augit, worin RO fast nur $= MnO$.

Durch seine chemische Constitution steht der Augit in einer eigenthümlichen Beziehung zum Vesuvian (s. d.)

Die Augite werden durch stärkere Mineralsäuren, mit Ausnahme der Flusssäure, nicht vollkommen zersetzt. Ihr Löthrohrverhalten ist, nach den in ihnen auftretenden Bestandtheilen, natürlich ein verschiedenes, doch nicht charakteristisch genug, um durch dieses Verhalten allein eine Augitspecies zu erkennen. *Th. S.*

Aurade, Pomeranzenblüthencampher nennt Plisson einen aus dem *Oleum neroli* durch Zusatz von Alkohol in weissen perlmutterglänzenden Nadeln abgeschiedenen Körper, wahrscheinlich das Stearopten dieses Oeles. Nach Henry und Plisson enthält es 83,76 Kohlenstoff, 15,09 Wasserstoff und 1,15 Sauerstoff; ohne Zweifel rührt

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCIII, S. 109. — [2]) Compt. rend. T. XXIV, p. 794.

Digitized by Google

dieser Sauerstoffgehalt nur von einem Verlust an Kohlenstoff bei der Analyse her, und dann hätte dieser Kohlenwasserstoff nahe dieselbe Zusammensetzung, wie das Stearopten des Rosenöles. Erhitzt schmilzt dieser Körper bei 50° C., erstarrt beim Erkalten zu einer wachsartigunkrystallinischen Masse und sublimirt bei Abschluss der Luft ohne Zersetzung. Er erfordert 10 Thle. siedenden Weingeist von 44° B. zu seiner Auflösung, er löst sich auch in Aether so wie in Terpentinöl, nicht aber in Wasser. Säuren verändern ihn nicht.

Man erhält aus frischem Neroli-Oel, welches reichhaltiger als altes ist, gegen 1 Proc. *L.*

Aurantin, syn. mit **Hesperidin** (s. 1ste Aufl. Bd. III, S. 855).

Aurichalcit (von *aurum*, Gold, und *χάλκος*, Erz, in Bezug auf die goldfarbige Legirung, welche man bei der Reduction dieses kupfer- und zinkhaltigen Erzes enthält) nannte Böttger ein in durchsichtigen, spangrünen, nadelförmigen Krystallen zu Loktewsk am Altai vorkommendes Mineral, welches die Zusammensetzung $2(CuO \cdot CO_2) + 3ZnO \cdot HO$) zu haben scheint, entsprechend 29 Kupferoxyd, 45 Zinkoxyd und 10 Wasser. *Th. S.*

Aurikel-Camphor, Aurikel-Stearopten[1]. Das bei der Destillation von (im April oder Mai gesammelten) frischen Aurikelwurzeln (von *Primula auricula*) mit Wasser erhaltene trübe Destillat soll einen weissen krystallinischen Körper von eigenthümlichem, starken, angenehmen Geruch absetzen; seine Lösung in Alkohol wird durch Zusatz von Eisenoxydsalz zuerst roth, später unter Absatz einer bräunlichgelben harzartigen Substanz wieder farblos.

Aurin nennt Chevreul einen goldgelben Farbstoff, der sich in dem *Bois de Sable* neben einem rothen findet, der aber nicht untersucht ist.

Auripigment s. **Arsensulfide** S. 316 und **Arsenblenden** S. 241.

Aurum mosaicum s. **Musivum**, syn. für das bei höherer Temperatur dargestellte metallisch-glänzende Zinnsulfid (s. d.).

Ausblühen s. **Auswittern**.

Ausdehnung. Unter Ausdehnung soll hier die Vergrösserung des Raumgehaltes der Körper bei gleichbleibender Masse verstanden sein, so dass die Volumenveränderungen, welche mit Aufnahme oder Abgabe eines anderen Stoffes verbunden sind, wie z. B. das Aufquellen oder Zusammenschwinden des Holzes oder anderer organischer Substanzen in Folge der Veränderung des Feuchtigkeitsgehaltes, von den folgenden Betrachtungen ausgeschlossen sind.

Die Vergrösserung des Raumgehaltes einer Substanz ohne Massenveränderung kann durch mechanische Kräfte oder durch die Wärme hervorgerufen werden. In beiden Fällen wirkt, bei starren und auch noch bei tropfbarflüssigen Körpern, die Cohäsion, oder die gegenseitige

[1]) Hünefeld's Journ. f. prakt. Chem. Bd. VII, S. 61 u. Bd. XVI, S. 111.

Digitized by Google

Anziehung der kleinsten gleichartigen Theilchen eines Körpers (eine Kraft, welche an sich das Volumen eines Körpers zu verkleinern strebt) der Ausdehnung entgegen. Bei den Gasen ist die Cohäsion im Allgemeinen nicht mehr merkbar und sie beginnt erst dann einen wahrnehmbaren Einfluss zu äussern, wenn die Gase durch Verdichtung oder Abkühlung dem Uebergange in die tropfbarflüssige Aggregatform, also dem Zustande nahe gebracht sind, in welchem sie vorzugsweise Dämpfe genannt werden. Es soll im Folgenden nur die durch die Wärme bewirkte Ausdehnung näher betrachtet werden.

Alle Substanzen, sie mögen dem starren, tropfbarflüssigen oder gasförmigen Aggregatzustande angehören, dehnen sich aus, wenn ihre Temperatur erhöht wird, und ziehen sich wieder zusammen, wenn sie abgekühlt werden. Es giebt nur äusserst wenige Ausnahmen von diesem allgemeinen Satze, und sie finden sich nur da, wo entweder die Temperatur eines starren Körpers sich dessen Schmelzpunkt nähert (wie z. B. bei Rose's Metallgemisch zwischen 59° und 95°C.), oder wo die Temperatur einer tropfbarflüssigen Substanz bei der Abkühlung dem Erstarrungspunkte nahe kommt (wie z. B. bei dem Wasser zwischen 4° und 0°C.).

Es mag noch erwähnt werden, dass im Folgenden nicht von solchen Volumenänderungen durch die Wärme die Rede sein soll, welche manche Körper in hohen Hitzgraden erleiden, wie z. B. das Schwinden oder Zusammensintern mancher, namentlich thonerdehaltiger Substanzen in heftigem Feuer, und die Raumvergrösserung, und damit Abnahme des specifischen Gewichts, welche manche Krystalle erfahren, wenn sie beim Schmelzen in den amorphen, glasigen Zustand übergehen, wie z. B. der Vesuvian von Egg (specif. Gewicht krystallinisch 3,45; amorph 2,95); Grossular (3,63 und 2,95); Axinit (3,29 und 2,81); Granat von Grönland (3,90 und 3,05).

Die genaueren Methoden, die Ausdehnung zu messen, welche Körper Einer Aggregatform in der Wärme erleiden, setzen die Kenntniss der Ausdehnung von Substanzen anderer Aggregatformen voraus. Da es indessen zu weitläufig wäre, den historischen Weg, auf welchem man allmälig zur Kenntniss der genaueren Ausdehnungswerthe gelangte, hier zu verfolgen, so soll nach einander die Ausdehnung der starren, der tropfbarflüssigen und gasförmigen Körper abgehandelt werden.

1. Ausdehnung starrer Körper.

Die Ausdehnung der starren Substanzen ist, der bei ihnen noch stark vorherrschenden Cohäsion wegen, nur äusserst gering. Durch eine Erwärmung von 0° auf 100° C. wird der Raumgehalt derselben um $^1/_{800}$ bis höchstens $^1/_{56}$ vergrössert.

Unter diesen Umständen kann die Verlängerung einer linearen Dimension oder die sogenannte lineare Ausdehnung ohne merkbaren Fehler dem dritten Theile der räumlichen Ausdehnung gleichgesetzt werden. Denn angenommen, es verlängere sich jede Seite eines Würfels, welche bei 0°C. gleich 1000^{mm} war, durch Erwärmung auf 100°C. um 1^{mm}, also um $^1/_{1000}$ der ursprünglichen Länge, so ist der Raumgehalt des auf 100°C. erwärmten Würfels in Cubikmillimetern $(1000 + 1)^3$

$$= 1000^3 + 3 . 1000^2 + 3 . 1000 + 1.$$
$$= 1\,000\,000\,000 + 3\,000\,000 + 3000 + 1.$$

Digitized by Google

Vernachlässigt man die beiden letzten Glieder, als im Vergleich mit der Hauptsumme völlig unerheblich, so hat man eine Raumvergrösserung von $^3/_{1000}$ des anfänglichen Volumens. Nennt man daher den Betrag α, um welchen die Längeneinheit einer Substanz durch Erwärmung von t auf $t + 1$ Grad zunimmt, den linearen Ausdehnungscoëfficienten der betreffenden Substanz bei der Temperatur t, so ist $3\,\alpha$ der räumliche Ausdehnungscoëfficient für die nämliche Temperatur. Bei vielen starren Substanzen bleibt der Betrag, um welchen die Längeneinheit oder die Raumeinheit sich durch Erhöhung der Temperatur um Einen Grad ausdehnt, innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen (z. B. zwischen 0° und 100°C.) constant [1]. In solchen Fällen wird jener Ausdehnungswerth für die Erwärmung um 1°C. schlechthin der lineare oder der cubische Ausdehnungscoëfficient der betreffenden Substanz genannt, und wenn die Ausdehnung a einer Länge l, oder die Ausdehnung a' eines Volumens v des Körpers bei Erwärmung von t^0 auf t'^0 beobachtet wurde, so ist mit genügender Annäherung, abgesehen von einer bestimmten Temperatur:

$$\alpha = \frac{a}{l(t' - t)} \text{ der lineare Ausdehnungscoëfficient,}$$

$$\alpha' = 3\,\alpha = \frac{a'}{V(t' - t)} \text{ der cubische Ausdehnungscoëfficient.}$$

Der Raumgehalt von Gefässen vergrössert sich beim Erwärmen gerade so, als wenn er mit der starren Substanz erfüllt wäre, aus welcher die Gefässwände bestehen. Bezeichnet α' die cubische Ausdehnung einer Glassorte für 1°C., so wird ein Gefäss aus solchem Glase, welches bei 0°C. einen Raumgehalt V_0 hat, bei t^0 ein Volumen $V_t = V_0(1 + \alpha' t)$ haben. Die nämliche Betrachtungsweise ist anwendbar, wenn ein Glasgefäss durch eingeritzte Skale in gleiche Raumtheile eingetheilt ist und als Volumeneinheit der Raum betrachtet wird, welcher bei 0°C. zwischen zwei nächsten Theilstrichen begriffen ist. Hat man bei t^0 ein scheinbares Volumen V beobachtet, so ist das auf die angenommene Einheit reducirte wahre Volumen $V(1 + \alpha' t)$.

Die lineare Ausdehnung ist für solche Substanzen gemessen worden, aus welchen sich längere Stäbe darstellen liessen. Der eine Endpunkt derselben wurde unverrückbar befestigt und die Länge der Stäbe mittelst am anderen Ende angebrachter mikrometrischer Apparate bei zwei Temperaturen gemessen, welche sich lange genug constant erhalten liessen (z. B. 0°C., mittelst Umgeben der Stäbe mit schmelzendem Eise, und 100°C., mittelst Umgeben mit siedendem Wasser oder mit den aus siedendem Wasser sich entwickelnden Dämpfen), um sicher sein zu können, dass die Substanzen durch ihre ganze Masse die betreffende Temperatur angenommen hatten. Es wurden auf diese Weise folgende Ausdehnungen [2] der Längeneinheit gefunden:

---

[1] Wenn dies auch nicht in aller Strenge der Fall ist, vielmehr höchst wahrscheinlich bei allen starren und tropfbarflüssigen Körpern der Ausdehnungscoëfficient in höherer Temperatur wächst, so scheint derselbe doch oft innerhalb der Grenze, bis zu welcher die Genauigkeit der Beobachtung reicht, constant zu sein.

[2] Die Tabelle enthält fast durchgängig die von Lavoisier und Laplace gefundenen Werthe.

Digitized by Google

Substanzen.	Verlängerung für das Intervall 0° bis 100° C.	Substanzen.	Verlängerung für das Intervall 0° bis 100° C.
Antimon	0,001083	Platin	0,000857
Blei	0,002848	Sandstein	0,001174
Bronze	0,001817	Silber	0,001910
Eisen:		Spiegelmetall . . .	0,001933
Gusseisen	0,001109	Stahl:	
Schmiedeeisen . . .	0,001220	gehärtet	0,001300
Eisendraht	0,001140	weich	0,001079
Glas	0,000776 bis 0,000944	Weichloth:	
		1 Zinn, 2 Blei . .	0,002505
		Wismuth	0,001392
Gold, geglüht	0,001514	Zink:	
„ nicht geglüht .	0,001552	gegossen	0,002987
Hartloth:		gehämmert	0,003108
1 Zink, 2 Kupfer . .	0,002058	gewalzt	0,003331
Kupfer	0,001718	Zinkloth:	
Marmor von Carrara .	0,000849	1 Zinn, 2 Kupfer .	0,002058
Messing	0,001867 bis 0,001890	Zinn	0,001933 bis 0,002173

Wie man sieht, sind je nach der physikalischen Beschaffenheit der Metalle, je nachdem dieselben gegossen, gehämmert und gewalzt, gehärtet oder angelassen sind, die Ausdehnungscoëfficienten verschieden. Im Allgemeinen scheinen die Operationen, welche die Dichte vermehren, auch die Ausdehnung durch die Wärme zu vergrössern. Uebrigens sind auch bei scheinbar gleichartigem Zustande der Substanzen von verschiedenen Beobachtern sehr ungleiche Ausdehnungswerthe gefunden worden, was bei zusammengesetzten Körpern, wie Glas, Messing, Stahl, von dem Mangel an chemischer Gleichheit, bei einfachen Substanzen von kleinen Verschiedenheiten der physikalischen Beschaffenheit herrühren möchte. In Fällen, wo es auf grösste Schärfe in der Bestimmung der Längenausdehnung ankommt, wie z. B. bei Stäben, welche zu Pendelbeobachtungen oder bei Basismessungen dienen, kann man sich daher nicht auf vorhandene Angaben über die Ausdehnung der betreffenden Substanz verlassen, sondern muss die Bestimmung der Längenausdehnung an jedem Individuum besonders vornehmen; dies war z. B. von Borda bezüglich der vier Platinlineale (jedes von zwei Toisen oder 12 Pariser Fuss Länge) geschehen, welche als Maassstäbe bei den zur Fesstellung des Meters vorgenommenen französischen Gradmessungen gedient haben.

Auf die Platinlineale waren Kupferlineale am Einen Ende befestigt, am anderen Ende trugen diese letzteren eine Theilung, welche unmittelbar Zwanzigtausendtel von der Länge der Lineale angab, während ein auf dem Platinlineale befestigter Nonius noch Zehntel solcher Theile, also noch etwa Hundertel Pariser Linien, abzulesen gestattete. Auf diese Weise kann der Unterschied der Ausdehnung zweier Stäbe von gleicher Länge, aber aus verschiedenem Material, sehr genau beobachtet und, wenn der Ausdehnungscoëfficient für die Substanz des einen

Digitized by Google

Stabes bekannt ist, derjenige für die Substanz des zweiten Stabes gefunden werden.

Gesetzt, bei 0° C. haben beide Stäbe die Länge L, bei t^0 der erste Stab die Länge $L' = L(1 + \alpha t)$, der zweite Stab die Länge $L'' = L(1 + \alpha' t)$, so ist $L' - L'' = L t(\alpha - \alpha')$. Es ist aber $L' - L''$ der beobachtete Längenunterschied, so dass mithin, wenn α bekannt ist, α' berechnet werden kann, und es ist auf diese Weise z. B. von Dulong und Petit die Ausdehnung des Kupfers aus derjenigen des Platins abgeleitet worden.

Darf man dagegen die Ausdehnung der Substanzen zweier nach der oben angegebenen Art verbundener Lineale als bekannt und innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles auch den Temperaturen des Quecksilberthermometers proportional annehmen, so kann das System der beiden Lineale als Metallthermometer dienen, und es ist diese Art der Temperaturbestimmung von besonderem Werthe bei Maassstäben, welche zu genauen Längenmessungen dienen sollen, weil diese dann ihre eigene Temperatur angeben. Gesetzt, beide Lineale haben bei 0° C. gleiche Länge und zeigen bei 100° C. einen Längenunterschied D, bei t^0 einen Längenunterschied d, so ist die Temperatur durch die Gleichung $t = \frac{d}{D} 100$ gegeben.

Wenn gerade dünne Streifen zweier Metalle von ungleicher Ausdehnung ihrer ganzen Länge nach mit einander verbunden werden, so müssen sich dieselben bei jeder Temperaturänderung biegen, indem das weniger ausgedehnte Metall auf die concave, das stärker ausgedehnte auf die convexe Seite des Krümmungsbogens zu liegen kommt. Diese Consequenz der ungleichen Ausdehnung ist in dem Metallthermometer (vergl. Art. Thermometer) zur Messung der Temperatur angewandt.

Verglichen mit den durch das Quecksilberthermometer gemessenen Temperaturen wächst der Ausdehnungscoëfficient vieler starrer Körper in höherer Temperatur, und dies ist noch mehr der Fall, wenn man die Temperaturangaben des Luftthermometers (vergl. Art. Thermometer) zu Grunde legt, d. h. die Ausdehnung der Metalle mit derjenigen der Luft vergleicht. So ergaben sich z. B. für die folgenden auf die Angaben des Luftthermometers bezogenen Temperaturintervalle die mittleren linearen Ausdehnungen:

	Zwischen 0° und 100° C.	Zwischen 0° und 300° C.
Für Platin	0,00088420	0,00275482
„ Glas	0,00086133	0,00303252
„ Eisen	0,00118210	0,00440528
„ Kupfer	0,00171820	0,00564972.

Es würden hiernach Thermometer aus Platin, Kupfer, Glas, Eisen, wenn man den Eis- und den Siedepunkt bei denselben auf die gewöhnliche Art festgelegt hätte, bei 300° C. des Luftthermometers die folgenden Temperaturen angeben:

Luft	Platin	Kupfer	Glas	Eisen
300°	312°	329°	353°	373°

Die Messung der Ausdehnung der genannten Substanzen bei diesen hohen Temperaturen waren übrigens von Dulong und Petit nicht an Stäben ausgeführt worden; vielmehr bestimmten diese Forscher zunächst die cubische Ausdehnung so, dass sie eine bestimmte

Digitized by Google

Gewichtsmenge der betreffenden Substanz in ein Glasgefäss brachten, welches nachher zu einer capillaren Spitze ausgezogen und übrigens mit reinem Quecksilber gefüllt wurde. Der Apparat wurde dann, während seine Spitze unter Quecksilber tauchte, verschiedenen Temperaturen ausgesetzt und jedesmal durch Wägung bestimmt, wie viel Quecksilber noch zur Ausfüllung des Zwischenraumes zwischen der eingebrachten starren Substanz und den Glaswänden erforderlich war. Aus der bekannten Ausdehnung des Quecksilbers und der daraus abgeleiteten des Glases (vergl. unten Ausdehnung tropfbarflüssiger Körper) konnte dann auf die cubische Ausdehnung der eingebrachten starren Substanz geschlossen werden.

Ein anderes Verfahren, die cubische Ausdehnung starrer Substanzen zu bestimmen, besteht darin, dass man bei verschiedenen Temperaturen die Dichtigkeiten jener Substanzen ermittelt, diejenige des Wassers bei 0° C. (oder bei 4° C.) als Einheit angenommen. Die Raumgehalte derselben Gewichtsmenge verhalten sich umgekehrt wie die Dichtigkeiten bei den bezüglichen Temperaturen.

Es ist zu diesem Zwecke erforderlich, zunächst die Gewichtsmengen reinen luftfreien Wassers zu bestimmen, welche ein Glasfläschchen mit eingeriebenem Stöpsel bei verschiedenen Temperaturen aufnimmt; sodann, nachdem eine bestimmte Gewichtsmenge der starren Substanz in das Fläschchen gebracht und die Zwischenräume wieder mit reinem Wasser gefüllt wurden, zu ermitteln, welches das Gesammtgewicht bei verschiedenen Temperaturen ist. Es sei für die Temperatur t

W das Gewicht des im Fläschchen enthaltenen Wassers,
P das Gewicht der eingebrachten starren Substanz,
S das Gewicht des Inhaltes des Fläschchens, wenn es die starre Substanz und Wasser enthält,

so ist $\frac{P}{W-(S-P)} = D_t$ gleich der Dichte der starren Substanz bei t^0 bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Ist ferner V_t das Volumen, welches die bei 0° C. abgemessene Raumeinheit Wasser bei t^0 annimmt, so ist $\frac{D_t}{V_t} = D_0$ die Dichte der starren Substanz bei t^0 bezogen auf Wasser von 0°C. als Einheit. Es ist demnach bei dieser Methode die Kenntniss der Ausdehnung des Wassers durch die Wärme vorausgesetzt (vergl. S. 576). Hat man ebenso für eine Temperatur t'^0 die Dichte der starren Substanz D'_0 gefunden, so ist

$$\frac{D_0 - D'_0}{(t' - t)\, D'_0}$$

die mittlere cubische Ausdehnung derselben für 1° C. innerhalb des Temperaturintervalles von t^0 bis t'^0. Auf diese Weise sind folgende Resultate von H. Kopp gefunden worden:

Digitized by Google

Substanz.	Räumliche Ausdehnung für 1° C.	Substanz.	Räumliche Ausdehnung für 1° C.
Kupfer	0,000051	Magneteisen	0,000029
Blei	0,000089	Flussspath	0,000062
Zinn	0,000069	Arragonit	0,000065
Eisen	0,000037	Kalkspath	0,000018
Zink	0,000089	Bitterspath	0,000035
Kadmium	0,000094	Eisenspath	0,000035
Wismuth	0,000040	Schwerspath	0,000058
Antimon	0,000033	Cölestin	0,000061
Schwefel	0,000183	Quarz	0,000042
Bleiglanz	0,000068		0,000039*)
Zinkblende	0,000036	Orthoklas	0,000026
Eisenkies	0,000034		0,000017*)
Rutil	0,000032	Weiches Natronglas	0,000026
Zinnstein	0,000016	Andere Sorte	0,000024
Eisenglanz	0,000040	Hartes Kaliglas	0,000021

Die in dieser Tabelle mit *) bezeichneten Werthe bestimmte H. Kopp nach der oben angegebenen Methode von Dulong und Petit.

Die Zunahme der Ausdehnung starrer Substanzen mit steigender Temperatur tritt bei vielen ganz besonders merklich in der Nähe des Schmelzpunktes hervor, auch abgesehen von der jähen Volumenvergrösserung der meisten Körper im Augenblick des Schmelzens selbst. Namentlich solche Körper zeigen ein stärkeres Anwachsen des Ausdehnungscoëfficienten, welche vor dem Schmelzen durch verschiedene Grade der Weichheit und Zähflüssigkeit hindurchgehen, ehe sie völlig flüssig werden, wie man dies unter Anderen bei Stearinsäure und Wachs beobachtet. Auch das Chlorcalcium zeigt eine deutliche Zunahme der Ausdehnung für gleiche Temperaturintervalle in der Nähe des Schmelzpunktes. Die folgende Uebersicht giebt die Volume der genannten Körper für gleiche Temperaturintervalle, das Volumen bei 0° C. gleich 1 angenommen; ausserdem noch die Volume bei dem Schmelzpunkte für den starren und flüssigen Zustand nach den Bestimmungen von H. Kopp:

	Starr						Flüssig
Schwefel	0°	23°	46°	69°	92°	115°	115°
Volumen	1	1,004	1,009	1,015	1,024	1,096	1,150
Ausdehnung für je 23°		0,004	0,005	0,006	0,009	0,072	

	Starr			Flüssig
Stearinsäure	0°	35°	70°	70°
Volumen	1	1,025	1,079	1,198
Ausdehnung für je 35°		0,025	0,054	

	Starr			Flüssig
Wachs	0°	32°	64°	64°
Volumen	1	1,018	1,161	1,166
Ausdehnung für je 32°		0,018	0,143	

	Starr				Flüssig
Chlorcalcium	0°	10°	20°	29°	29°
Volumen	1	1,003	1,007	1,020	1,118
Ausdehnung für je 10°		0,003	0,007		

Digitized by Google

Eine besondere Erwähnung verdienen noch das Stearin und Rose's leichtflüssige Metalllegirung (aus 2 Thln. Wismuth, 1 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei bestehend), für welche die folgende Uebersicht die Zunahme des Volumens (das Volumen bei 0° = 1 angenommen) beim Erwärmen, insbesondere aber das bezügliche Verhalten in der Nähe des Schmelzpunktes erkennen lässt.

Temperatur.	Stearin.	Rose's Legirung.
0°	1,0000	1,00000
10	1,0037	1,00055
20	1,0086	1,00099
30	1,0148	1,00147
40	1,0222	1,00199
50	1,0308 erste Modification 1,0076 zweite "	1,00247
60	1,0759 starr 1,1293 flüssig	1,00267
70	1,1397	1,00220
80	1,1501	1,00060
90	1,1604	0,99724
95	—	0,99467 starr
98	—	1,01014 flüssig
100	—	1,01104
110	—	1,01552

Das Stearin geht bei 50°C. unter vorübergehender Schmelzung in eine zweite Modification über, indem es zugleich eine bedeutende Volumenveränderung erleidet; es dehnt sich dann als starrer Körper sehr rasch wieder aus, und im Moment des zweiten Schmelzens nochmals um 5 Procent.

Rose's Legirung dehnt sich bis zu 59°C. aus, zieht sich aber abnormer Weise wieder zusammen, so dass es bei 82°C. wieder das nämliche Volumen hat, wie bei 0°C., und bei 95° C., im Moment des beginnenden Schmelzens, ein noch kleineres Volumen einnimmt.

Alle amorphen starren Substanzen, so wie die im regulären Systeme krystallisirenden Körper dehnen sich nach allen Richtungen gleich stark aus, daher man auch aus der cubischen Ausdehnung die lineare oder umgekehrt (vergl. oben S. 560) ableiten kann. Bei Körpern dagegen, welche in einem anderen Systeme, als dem regulären krystallisiren, ist die Ausdehnung mit der Richtung gegen die Krystallaxen verschieden. Bei organischen Körpern, welche Textur besitzen, ist ebenfalls eine mit der Richtung verschiedene Ausdehnung (bei Tannenholz z. B. eine andere Ausdehnung nach der Richtung der Fasern, als rechtwinkelig gegen dieselbe) wahrgenommen worden. Bei den Krystallen spricht sich die mit der Richtung verschiedene Ausdehnung am deutlichsten in der Veränderung der Flächenwinkel aus. Die Flächen, welche in den Endkanten des Kalkspathrhomboëders zusammenstossen, bilden bei gewöhnlicher Temperatur zu je zwei einen Winkel von 105° 5′; bei 100°C. ist dieser Winkel um 8,5′ kleiner, der Flächenwinkel an den Seitenkanten (74° 55′ bei gewöhnlicher Temperatur) um ein entsprechendes grösser geworden. Das Rhomboëder hat sich der Würfelform genähert. Nennt man die lineare Ausdehnung für das angegebene Temperaturintervall in Richtung der Hauptaxe x, diejenige

Digitized by Google

in Richtung der Nebenaxe y, so folgt aus jener Winkeländerung, dass

$$\frac{1+x}{1+y} = 1{,}00342, \text{ während ferner } x + 2y = 0{,}0018,$$

weil die räumliche Ausdehnung nach S. 564 = 0,0018 ist. Hieraus folgt aber $x = 0{,}00288$ und $y = -0{,}00054$, so dass sich also eine Zusammenziehung, anstatt einer Ausdehnung in Richtung der Nebenaxe ergiebt. Wenn man zwei Blättchen von einem Gypskrystall ablöst und sie mit rechtwinkelig gekreuzten Axen wieder aufeinander leimt, so biegt sich das System bei Erhöhung der Temperatur aus demselben Grunde, wie ein System zweier Streifen aus verschiedenen Metallen, welche durch die Wärme ungleich ausgedehnt werden. Jene Formänderung ist ein Beweis für die ungleiche Ausdehnung des Gypses in Richtung verschiedener Krystallaxen.

Mit der höchsten Wahrscheinlichkeit kann man annehmen, dass bei den Krystallen des quadratischen und des hexagonalen Systems (also bei den optisch-einaxigen) die Ausdehnung durch die Wärme nach allen auf der Hauptaxe rechtwinkeligen Richtungen gleich ist, dass sie dagegen bei den Krystallen des rhombischen Systems und bei denjenigen der schiefaxigen Systeme (also bei den optisch-zweiaxigen) nach drei zu einander rechtwinkeligen Richtungen verschieden ist.

2. Die Ausdehnung tropfbarflüssiger Körper.

Die Ausdehnung tropfbarflüssiger Körper durch die Wärme ist im Allgemeinen beträchtlicher als diejenige starrer Substanzen, sie liegt für eine Erwärmung von 0° auf 100°C. zwischen $^1/_{56}$ bis $^1/_6$ des anfänglichen Raumgehaltes, und ist im Allgemeinen um so grösser, bei je niedrigerer Temperatur eine Flüssigkeit siedet, je näher dieselbe also bei gewönlicher Temperatur ihrem Siedepunkte liegt.

Die gebräuchlicheren Methoden, die Ausdehnung einer Flüssigkeit zu messen, geben zunächst nur deren scheinbare Volumenvergrösserung in Glasgefässen, weil der Raumgehalt der letzteren selbst beim Erwärmen grösser wird. Um die wahre Raumvergrösserung der Flüssigkeit aus der geringeren scheinbaren abzuleiten, müsste man die Glasausdehnung kennen. Da indessen die Genauigkeit der Versuche erfordert, diese Ausdehnung für jede angewendete Glassorte besonders zu bestimmen, und dies nur dann mit Leichtigkeit und Sicherheit geschehen kann, wenn man eine Flüssigkeit von bekannter wahrer Ausdehnung in jene Gefässe einschliesst, und deren scheinbare Ausdehnung beobachtet, so war es erforderlich für Eine Flüssigkeit die wahre oder absolute Ausdehnung nach einer von der Ausdehnung starrer Körper unabhängigen Methode zu ermitteln. Das Quecksilber, welches seines hohen Siedepunktes wegen in niederen Temperaturen eine sehr gleichmässige, mit den Angaben des Luftthermometers (vergl. d. Art. Thermometer) fast gleichen Schritt haltende Ausdehnung zeigt, erschien hierzu am geeignetsten; es wurde dessen wahre Ausdehnung zuerst von Dulong und Petit, später von Regnault auf die Weise bestimmt, dass die Höhen der auf verschiedene Temperaturen gebrachten Quecksilbersäulen gemessen wurden, welche sämmtlich einer constant auf 0° C. erhaltenen Quecksilbersäule von unveränderlicher Höhe das Gleichgewicht hielten. Das Volumen des Quecksilbers bei 0°C. gleich 1 gesetzt, fand Regnault für die mit dem Luftthermometer gemessenen Temperaturen folgende Raumgehalte:

Digitized by Google

t	Raumgehalt bei t^0	Mittlerer Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und t^0	Wahrer Ausdehnungscoëfficient bei t^0.
0°	1,000000	0,00000000	0,00017905
10	1,001792	0,00017925	0,00017950
20	1,003590	0,00017951	0,00018001
30	1,005393	0,00017976	0,00018051
40	1,007201	0,00018002	0,00018102
50	1,009018	0,00018027	0,00018152
60	1,010831	0,00018052	0,00018203
70	1,012655	0,00018078	0,00018263
80	1,014482	0,00018102	0,00018304
90	1,016315	0,00018128	0,00018354
100	1,018153	0,00018153	0,00018305
110	1,019996	0,00018178	0,00018455
120	1,021844	0,00018203	0,00018505
130	1,023697	0,00018228	0,00018556
140	1,025555	0,00018254	0,00018606
150	1,027419	0,00018279	0,00018657
160	1,029287	0,00018304	0,00018707
170	1,031160	0,00018329	0,00018758
180	1,033039	0,00018355	0,00018808
190	1,034922	0,00018380	0,00018859
200	1,046811	0,00018405	0,00018909
210	1,038704	0,00018430	0,00019959
220	1,040603	0,00018456	0,00019010
230	1,043506	0,00018481	0,00019061
240	1,044415	0,00018506	0,00019111
250	1,046329	0,00018531	0,00019161
260	1,048247	0,00018557	0,00019212
270	1,050171	0,00018582	0,00019262
280	1,052100	0,00018607	0,00019313
290	1,054034	0,00018632	0,00019363
300	1,055973	0,00018658	0,00019413
310	1,057917	0,00018683	0,00019464
320	1,059866	0,00018708	0,00019515
330	1,061820	0,00018733	0,00019565
340	1,063778	0,00018758	0,00019616
350	1,065748	0,00018784	0,00019666

Die letzte Columne dieser Tabelle giebt an, um wie viel in den verschiedenen Regionen der Temperaturskale von 0° bis 350° C. die Raumeinheit Quecksilber sich durch Erhöhung der Temperatur um 1° C. ausdehnt. 100 000 000 Cubikmillimeter Quecksilber, bei 0° C. abgemessen, nehmen bei 1° C. einen Raum von 100 017 905 Cubikmillimeter ein; 100 000 000 Cubikmillimeter Quecksilber, bei 300° C. abgemessen, nehmen bei 301° C. einen Raum von 100 019 413 Cubikmillimeter ein. Der wahre Ausdehnungscoëfficient wächst mithin mit der Temperatur. Die dritte Columne enthält die Quotienten des Unterschiedes des zwischen dem Volumen des Quecksilbers bei t^0 (V_t) und demjenigen bei 0° ($V_0 = 1$) dividirt durch die Anzahl der Temperaturgrade t, also $\frac{V_t - 1}{t}$, die sogenannten mittleren Ausdehnungscoëfficienten. Zwischen 0° und 100° C. ändern sich dieselben so wenig, dass man die wahre Ausdehnung des Quecksilbers, und um so mehr noch die geringere scheinbare Ausdehnung im Glase, als den Temperaturen des Luftthermometers proportional annehmen kann. Wenn die Punkte 0° und 100° C. bei einem Quecksilber- und einem Luftthermometer unter gleichen Umständen bestimmt waren, also noth-

Digitized by Google

wendig zusammenfielen, ergab eine genaue Vergleichung die folgenden Abweichungen zwischen dem Luft- und dem Quecksilberthermometer:

Luft:									
— 36°	0°	+ 100°	129,9°	148,7°	197,0°	245,0°	292,7°	350°
Quecksilber:									
— 36°	0°	+ 100°	130°	150°	200°	250°	300°	360°

Aus obiger Tabelle ergiebt sich, wenn man die darin enthaltene absolute Ausdehnung des Quecksilbers als Maass der Temperaturen annimmt, die Vergleichung mit dem Luftthermometer:

Luft:								
0°	50°	100°	130°	150°	200°	250°	300°	350°
Quecksilber:								
0°	49,6°	100°	130,5°	151°	202,8°	255,2°	308,3°	362,2°

Auf den Grund obiger Tabelle über die wahre Ausdehnung des Quecksilbers lässt sich nun die kubische Ausdehnung von Glasgefässen bestimmen. Es kann dies dadurch geschehen, dass man das zu capillarer Spitze ausgezogene Glasgefäss mit reinem Quecksilber unter Vermeidung aller Luftblasen füllt und dann nacheinander den Temperaturen 0° und 100° C. aussetzt, während die Spitze dabei unter Quecksilber taucht und dass man beidemal wägt. Gesetzt man habe gefunden

das Gewicht des leeren Glasgefässes . . . . $= p$
das Gewicht des gefüllten Gefässes bei 0° C. . . . $= P$
das Gewicht des gefüllten Gefässes bei 100° . . . $= P'$

und es sei D die wahre Ausdehnung des Quecksilbers, δ die kubische Ausdehnung des Glases, beide zwischen 0° und 100° C. genommen, so hat man

$$\frac{P-p}{P'-p} = \frac{1+D}{1+\delta}, \text{ also } \delta = \frac{P'-p}{P-p}(1+D) - 1.$$

Häufiger wird der Fall vorkommen, dass man die Glasausdehnung thermometerähnlicher Apparate zu kennen wünscht, welche mit getheilter Skale versehen sind und bei welchen zuvor ausgemittelt wurde, wie viele einem Skalentheile entsprechender Raumeinheiten das Gefäss des Apparates fasst. Sind solche Apparate bis zu einem gewissen Punkte der Skale mit reinem luftfreien Quecksilber gefüllt, so braucht man sie nur den Temperaturen von 0° und 100° C. auszusetzen und die scheinbaren Volume V und V' des Quecksilbers bei diesen Temperaturen in Skalentheilen ausgedrückt zu beobachten, um die Glasausdehnung (δ) bestimmen zu können. Es ist nämlich das scheinbare Volumen des Quecksilbers V' bei 100°C., berichtigt für die Ausdehnung des Glases, gleich dem Volumen des Quecksilbers bei 0°C., vermehrt um die wahre Ausdehnung D des Quecksilbers zwischen 0° und 100°C., also

$$V'(1+\delta) = V(1+D) \text{ oder } \delta = \frac{V}{V'}(1+D) - 1.$$

Die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glase findet man im Mittel 0,0001545 für je 1°C. Dieser Mittelwerth kann z. B. unbedenklich gebraucht werden, wenn man denjenigen Theil des Quecksilberfadens im Thermometer, welcher einer zu messenden Temperatur nicht ausgesetzt ist, auf diese Temperatur corrigiren will. Für das Intervall von 0° bis 100° C. vermehrt sich das scheinbare Volumen des Quecksilbers im Glase im Verhältniss von 1 : 1,01545, das wahre Volumen im Verhältniss von 1 : 1,01815, daher entspricht jener scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers eine cubische Glasausdehnung zwischen 0° und 100° C.:

Digitized by Google

$$\delta = \frac{1{,}01815}{1{,}01545} - 1 = 0{,}002663.$$

Die **wahre** Ausdehnung des Quecksilbers kommt bei der Reduction der Barometerhöhen auf 0° C. in Betracht, weil die Dichten des Quecksilbers sich umgekehrt wie die wahren Volume verhalten. Ist b_t ein bei t^0 (Temperatur des Quecksilbers) abgelesener Barometerstand, b_0 die auf 0° C. reducirte Barometerhöhe, so hat man

$$b_0 = \frac{b_t}{1 + 0{,}0001815\,t} \text{ oder genähert } b_0 = b_t(1 - 0{,}00018\,t).$$

Die **wahre Ausdehnung einer Flüssigkeit** kann nun dadurch ermittelt werden, dass dasselbe Glasfläschchen, dessen cubische Ausdehnung auf die vorher angegebene Weise bestimmt wurde, bei verschiedenen Temperaturen mit der Flüssigkeit gefüllt und gewogen wird. Am expeditivsten, und darum in der grössten Anzahl von Fällen angewendet, ist aber das Verfahren, die Flüssigkeit in thermometerähnliche Apparate (Dilatometer) zu füllen, die scheinbaren Volume bei verschiedenen Temperaturen abzulesen und sie mittelst der vorher bestimmten Glasausdehnung des Dilatometers auf wahre Volume zu reduciren.

Auf diese Weise haben insbesondere H. Kopp und J. Pierre die Ausdehnung einer grossen Zahl von Flüssigkeiten, namentlich für die Temperaturen zwischen 0° C. und dem Siedepunkte ermittelt. Es wurde hierdurch möglich gemacht, aus dem bei gewöhnlichen Temperaturen bestimmten specifischen Gewicht jedes dieser Körper dessen specifisches Gewicht bei der Siedetemperatur abzuleiten und so die Raumerfüllung der Aequivalentgewichte jener Körper bei ihren respectiven Siedepunkten zu berechnen.

Es folgen hier übersichtlich die Resultate dieser Untersuchungen. Das Volumen bei 0° C. ist durchgehends zu 10000 angenommen.

1. Ausdehnung kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Verbindungen nach den Bestimmungen von H. Kopp.

Aldehyd $C_4H_4O_2$	Aether $C_8H_{10}O_2$	Ameisens. Methyl $C_4H_4O_4$	Essigs. Methyl $C_6H_6O_4$	Ameisens. Aethyl $C_6H_6O_4$	Aceton $C_6H_6O_2$	Holzgeist $C_2H_4O_2$	Essigs. Aethyl $C_8H_8O_4$	Alkohol $C_4H_6O_2$	Benzol $C_{12}H_6$	Butters. Methyl $C_{10}H_{10}O_4$
10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
10162	10152	10148	10132	10137	10138	10114	10130	10105	10119	10122
10337	10312	10292	10271	10277	10281	10233	10264	10213	10241	10247
—	10483	10450	10418	10421	10431	10355	10405	10324	10367	10378
—	10667	10620	10572	10573	10588	10482	10552	10440	10496	10514
—	—	—	10733	10735	10754	10612	10706	10562	10630	10655
—	—	—	10901	10912	10928	10749	10869	10691	10769	10804
—	—	—	—	—	—	10891	11040	10828	10914	10959
—	—	—	—	—	—	—	11221	10974	11064	11123
—	—	—	—	—	—	—	—	—	11220	11294
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11475
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

°C	Propions. Aethyl $C_{10}H_{10}O_4$	Ameisensäure $C_2H_2O_4$	Wasser H_2O_2	Valeraldehyd $C_{10}H_{10}O_2$	Butyl $C_{16}H_{18}$	Butters. Aethyl $C_{12}H_{12}O_4$	Valerians. Methyl $C_{12}H_{12}O_4$	Essigsäure $C_4H_4O_4$	Kohlens. Aethyl $C_{10}H_{10}O_6$	Essigs. Amyl $C_{14}H_{14}O_4$	Amylalkohol
0	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	100
10	10130	10100	10001	10123	10121	10119	10114	10106	10118	10115	100
20	10261	10202	10016	10251	10244	10242	10232	10213	10237	10231	101
30	10396	10305	10041	10385	10370	10368	10353	10321	10359	10348	102
40	10533	10411	10075	10523	10499	10498	10479	10432	10482	10467	103
50	10678	10519	10118	10667	10633	10634	10611	10545	10611	10589	104
60	10828	10631	10166	10816	10773	10775	10747	10662	10743	10715	105
70	10984	10746	10223	10969	10919	10922	10888	10782	10880	10846	107
80	11151	10865	10286	11126	11071	11075	11036	10907	11021	10981	108
90	11325	10988	10354	11288	11233	11236	11190	11036	11169	11123	109
100	11510	11115	10430	11452	11404	11405	11350	11172	11322	11271	110
110	—	—	—	11620	11585	11582	11518	11313	11483	11427	112
120	—	—	—	—	—	11768	11692	11461	11651	11592	113
130	—	—	—	—	—	—	—	—	11827	11766	115
140	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11949	117

°C	Propionsäure $C_6H_6O_4$	Wasserfr. Essigs. $C_8H_6O_6$	Buttersäure $C_8H_8O_4$	Oxals. Methyl $C_8H_6O_8$	Cymol $C_{20}H_{14}$	Valeriansäure $C_{10}H_{10}O_4$	Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$	Oxals. Aethyl $C_{12}H_{10}O_8$	Valerians. Amyl $C_{20}H_{20}O_4$	Benzoës. Methyl $C_{16}H_8O_4$	Phenol
0	10000	10000	10000	D. Vol. bei d. Schmelzp. (50° = 1.)	10000	10000	10000	10000	10000	10000	100
10	10110	10107	10105		10094	10105	10093	10108	10103	10090	100
20	10222	10218	10212		10190	10210	10186	10218	10207	10182	101
30	10334	10333	10320		10286	10314	10277	10330	10313	10277	102
40	10448	10451	10431		10385	10420	10368	10444	10420	10374	102
50	10565	10574	10544	10000	10486	10528	10459	10561	10528	10472	103
60	10683	10700	10660	10110	10589	10638	10551	10681	10639	10573	104
70	10805	10830	10779	10222	10694	10749	10646	10805	10752	10677	105
80	10930	10964	10901	10338	10801	10865	10741	10933	10869	10783	106
90	11059	11103	11027	10457	10914	10984	10839	11065	10992	10892	107
100	11192	11245	11157	10578	11028	11106	10939	11200	11117	11005	108
110	11329	11391	11291	10703	11146	11233	11042	11341	11247	11121	109
120	11472	11542	11430	10831	11268	11365	11149	11486	11383	11241	110
130	11620	11697	11574	10963	11394	11502	11260	11636	11524	11363	111
140	11774	11856	11724	11097	11526	11646	11376	11791	11672	11489	111
150	—	—	11879	11235	11661	11795	11497	11952	11827	11621	11
160	—	—	12040	11376	11802	11953	11624	12119	11987	11755	11
170	—	—	—	11522	11948	12117	11757	12292	12156	11894	11
180	—	—	—	—	12099	12289	11896	12473	12332	12037	11
190	—	—	—	—	—	—	—	12659	12517	12184	11
200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12336	11

Digitized by Google

°C	Benzoës. Aethyl $C_{18}H_{10}O_4$	Benzylalkohol $C_{14}H_8O_2$	Bernsteins. Aethyl $C_{16}H_{14}O_8$	Naphtalin $C_{20}H_8$	Salicyls. Methyl $C_{16}H_8O_6$	Cuminol $C_{20}H_{12}O_2$	Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$	Zimmts. Aethyl $C_{22}H_{12}O_4$	Benzoës. Amyl $C_{24}H_{16}O_4$
0	10000	10000	10000	(Das Volumen bei dem Schmelzp., 79,2°, = 1 gesetzt.)	10000	10000	(Das Volumen bei dem Schmelzpunkt, 121,4°, = 1 gesetzt.)	10000	10000
10	10093	10080	10101		10084	10084		10082	10084
20	10186	10160	10203		10170	10169		10165	10169
30	10279	10242	10307		10257	10255		10249	10255
40	10374	10325	10412		10345	10343		10335	10343
50	10469	10410	10518		10435	10431		10423	10433
60	10568	10496	10628		10526	10521		10513	10524
70	10666	10585	10740		10619	10612		10604	10617
80	10767	10677	10855	10006	10714	10705		10697	10718
90	10869	10771	10973	10083	10810	10800		10792	10810
100	10975	10866	11094	10163	10909	10898		10889	10910
110	11082	10964	11219	10247	11011	10999		10988	11012
120	11194	11066	11348	10335	11115	11102		11090	11117
130	11309	11170	11481	10426	11221	11209	10070	11194	11224
140	11428	11278	11619	10521	11330	11318	10153	11300	11333
150	11551	11389	11762	10620	11441	11430	10240	11409	11445
160	11678	11503	11911	10722	11557	11546	10329	11520	11560
170	11810	11620	12065	10827	11675	11666	10420	11635	11677
180	11946	11742	12226	10937	11797	11790	10514	11751	11797
190	12088	11868	12392	11050	11923	11918	10610	11871	11919
200	12236	11998	12565	11166	12051	12051	10709	11993	12045
210	12389	12131	12744	11287	12185	12188	10810	12118	12173
220	—	12268	12931	11411	12322	12329	10913	12246	12305
230	—	—	—	—	12462	12477	11020	12379	12439
240	—	—	—	—	—	12630	11128	12514	12577
250	—	—	—	—	—	—	11239	12652	12719
260	—	—	—	—	—	—	11353	12794	12864
270	—	—	—	—	—	—	—	—	13012

2. **Ausdehnung schwefel-, jod-, brom- und chlorhaltiger Verbindungen nach den Bestimmungen von J. Pierre und H. Kopp.**

°C	Pierre.					Kopp	Pierre.			
	Brommethyl C_2H_3Br	Chloräthyl C_4H_5Cl	Bromäthyl C_4H_5Br	Schwefelkohlenst. C_2S_4	Jodmethyl C_2H_3J	Chloracetyl $C_4H_3O_2Cl$	Chlorsilicium $SiCl_3$	Jodäthyl C_4H_5J	Brom Br	Einf. gechlortes Chloräthyl $C_4H_4Cl_2$
0	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
10	10146	10160	10135	10115	10122	10135	10132	10115	10106	10129
20	10300	10327	10275	10235	10249	10276	10271	10232	10216	10260
30	—	—	10423	10359	10382	10425	10419	10356	10327	10394
40	—	—	10578	10490	10521	10580	10580	10484	10446	10532
50	—	—	—	10628	10667	10742	10753	10614	10569	10675
60	—	—	—	—	—	10910	10942	10749	10696	10825
70	—	—	—	—	—	—	—	10885	10827	10984

Digitized by Google

°C	Pierre.						Kopp	Pierre.		Kopp
	Chloroform C_2HCl_3	Zweif. gechlortes Chloräthyl $C_4H_3Cl_3$	Chlorphosphor PCl_3	Chlorkohlenstoff C_2Cl_4	Chlorelayl $C_4H_4Cl_2$	Schwefeläthyl $C_8H_{10}S_2$	Chloral $C_4Cl_3O_2H$	Chloramyl $C_{10}H_{11}Cl$	Zweifach Schwefelmethyl $C_4H_6S_4$	Amylmercaptan $C_{10}H_{12}S_2$
0	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
10	10115	10121	10114	10119	10113	10121	10094	10118	10103	10105
20	10239	10249	10231	10241	10229	10247	10187	10237	10210	10214
30	10369	10388	10351	10367	10348	10377	10281	10360	10320	10326
40	10506	10524	10477	10497	10471	10513	10385	10485	10433	10442
50	10649	10670	10609	10631	10599	10653	10492	10615	10550	10561
60	10795	10822	10747	10772	10731	10800	10615	10750	10671	10685
70	10944	10979	10894	10916	10869	10953	10753	10891	10796	10813
80	—	11143	11050	11074	11015	11113	10911	11039	10925	10944
90	—	—	—	—	11166	11281	11091	11193	11057	11080
100	—	—	—	—	—	11458	11298	11357	11194	11220
110	—	—	—	—	—	—	—	11532	11335	11365
120	—	—	—	—	—	—	—	—	11482	11514

°C	Pierre.			Kopp	Pierre.				
	Bromamyl $C_{10}H_{11}Br$	Einf. gechlortes Chlorelayl $C_4H_3Cl_3$	Chlorzinn $SnCl_2$	Chlorbutylen $C_8H_8Cl_2$	Chlorkohlenstoff C_4Cl_4	Bromelayl $C_4H_4Br_2$	Zweif. gechlortes Chlorelayl $C_4H_2Cl_4$	Chlorarsen $AsCl_3$	Chlortitan $TiCl_2$
0	10000	10000	10000	10000	10000	(D. Vol. bei 20,00° = 1.)	10000	10000	10000
10	10104	10106	10114	10096	10101		10090	10099	10096
20	10212	10214	10231	10199	10203		10189	10200	10194
30	10325	10324	10350	10306	10308	10096	10295	10303	10295
40	10441	10437	10473	10419	10416	10195	10404	10408	10399
50	10562	10554	10599	10538	10529	10297	10516	10516	10506
60	10687	10677	10729	10660	10648	10402	10622	10626	10616
70	10816	10805	10864	10788	10773	10510	10734	10739	10729
80	10950	10935	11003	10920	10908	10620	10849	10854	10844
90	11089	11069	11149	11054	11031	10734	10968	10972	10964
100	11233	11208	11300	11194	11160	10850	11090	11094	11086
110	11383	11349	11457	11336	11290	10970	11217	11218	11211
120	11539	11496	11620	11482	11421	11093	11348	11345	11340
130	—	—	—	11631	11552	11223	11483	11475	11472
140	—	—	—	—	—	11360	11621	11610	11607

Digitized by Google

°C	Kopp.		Pierre.				Kopp.		
	Jodamyl $C_{10}H_{11}I$	Chlorschwefel S_2Cl	Schwefligs. Aethyl $C_8H_{10}S_2O_6$	Dreif. gechlortes Chlorelayl C_4HCl_5	Bromsilicum $SiBr_3$	Bromphosphor PBr_3	Chlorbenzoyl $C_{14}H_5O_2Cl$	Chlorantimon $SbCl_3$	Bromantimon $SbBr_3$
0	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	(Das Volumen bei dem Schmelzpunkt, 73,2°, = 1 gesetzt.)	(Das Volumen bei dem Schmelzpunkt, 90°, = 1 gesetzt.)
10	10098	10096	10100	10092	10096	10085	10086		
20	10198	10193	10203	10189	10194	10171	10174		
30	10302	10290	10308	10288	10293	10259	10262		
40	10408	10388	10416	10391	10393	10347	10353		
50	10517	10488	10526	10494	10496	10438	10444		
60	10628	10590	10639	10600	10599	10529	10537		
70	10744	10694	10754	10706	10705	10623	10632		
80	10864	10802	10872	10813	10812	10719	10729	10055	
90	10987	10913	10994	10925	10921	10816	10829	10138	10000
100	11112	11028	11118	11040	11031	10916	10930	10223	10059
110	11243	11147	11245	11159	11143	11018	11035	10310	10120
120	11377	11271	11376	11282	11258	11122	11142	10400	10185
130	11516	11402	11510	11410	11373	11227	11252	10491	10252
140	11658	11537	11647	11542	11490	11335	11364	10584	10322
150	11806	11677	11787	11681	11609	11444	11479	10680	10394
160	—	—	11930	11826	11730	11555	11598	10777	10469
170	—	—	—	—	—	11668	11721	10877	10547
180	—	—	—	—	—	11783	11847	10978	10627
190	—	—	—	—	—	—	11978	11082	10711
200	—	—	—	—	—	—	12112	11187	10797
210	—	—	—	—	—	—	—	11295	10885
220	—	—	—	—	—	—	—	11405	10977
230	—	—	—	—	—	—	—	11517	11071
240	—	—	—	—	—	—	—	—	11167
250	—	—	—	—	—	—	—	—	11267
260	—	—	—	—	—	—	—	—	11369
270	—	—	—	—	—	—	—	—	11473
280	—	—	—	—	—	—	—	—	11580

Digitized by Google

3. **Ausdehnung stickstoffhaltiger Verbindungen nach den Bestimmungen von H. Kopp.**

°C	Kopp.					Pierre	Kopp	°C
	Anilin $C_{12}H_7N$	Salpeters. Aethyl $C_4H_5NO_6$	Nitrobenzol $C_{12}H_5NO_4$	Cyanmethyl (Acetonitryl) C_4H_3N	Cyanphenyl (Benzonitryl) $C_{14}H_5N$	Schwefelcyanmethyl $C_4H_3NS_2$	Senföl $C_8H_5NS_2$	
0	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	0
10	10083	10117	10084	10122	10093	10098	10107	10
20	10167	10244	10168	10250	10186	10200	10215	20
30	10253	10377	10253	10384	10279	10305	10324	30
40	10342	10517	10340	10523	10373	10416	10434	40
50	10433	10661	10428	10669	10467	10531	10546	50
60	10525	10810	10518	10824	10562	10653	10660	60
70	10619	10962	10609	10988	10659	10781	10777	70
80	10716	11116	10701	11161	10757	10909	10897	80
90	10815	11270	10796	—	10857	11042	11021	90
100	10915	—	10892	—	10961	11178	11148	100
110	11018	—	10990	—	11067	11318	11280	110
120	11124	—	11090	—	11177	11462	11418	120
130	11231	—	11192	—	11289	11609	11561	130
140	11341	—	11297	—	11406	11760	11708	140
150	11454	—	11404	—	11528	—	11862	150
160	11569	—	11512	—	11652	—	—	160
170	11686	—	11623	—	11783	—	—	170
180	11806	—	11736	—	11919	—	—	180
190	11928	—	11853	—	12061	—	—	190
200	—	—	11972	—	12209	—	—	200
210	—	—	12093	—	—	—	—	210
220	—	—	12218	—	—	—	—	220

Die vorstehenden Resultate bestätigen im Allgemeinen den Satz, dass Flüssigkeiten in gewöhnlichen Temperaturen sich um so stärker ausdehnen, je niedriger ihr Siedepunkt liegt, wenngleich es an Ausnahmen nicht feht. Flüssige Kohlensäure, welche bei — 78°C. siedet, soll, nach Thilorier's Angaben, von 0° bis 30° C. ihr Volumen von 100 auf 146 vergrössern, eine Ausdehnung, welche selbst diejenige der gasförmigen Kohlensäure beträchtlich übersteigen würde.

Wenn eine Flüssigkeit sich der Temperatur (z. B. der mit dem Quecksilberthermometer gemessenen) proportional ausdehnt, so kann das Volumen derselben bei einer Temperatur t durch die Formel

$$V = 1 + At$$

ausgedrückt werden, wenn das Volumen bei 0°C. zur Einheit genommen wird. A ist dann der aus den Versuchen sich ergebende Ausdehnungscoëfficient. So ist z. B. das wahre Volumen des Quecksilbers zwischen den Grenzen 0° und 100°C. mit sehr grosser Annäherung durch die Formel $V = 1 + 0{,}00018153\, t$ ausgedrückt. Für einen weiteren Umfang der Temperaturen findet aber auch für das Queck-

Digitized by Google

silber statt, was bei den meisten Flüssigkeiten sich schon zwischen 0° und 100° C. deutlich herausstellt, dass nämlich die Volume in rascherem Verhältniss anwachsen, als die Temperaturen. Man hat dann, um die Volume der Flüssigkeiten auch für weiteren Umfang der Temperaturen mit einer einzigen Formel zu umfassen, Ausdrücke von der Form

$$V = 1 + At + Bt^2 + Ct^3 + \ldots$$

gewählt, wo die Werthe von A, B, C . . . aus Beobachtungen abzuleiten und so viel Glieder der Formel beizubehalten sind, als nothwendig erscheinen, um die Volume bis zu der Grenze der Genauigkeit, welche durch die Beobachtungsfehler selbst gezogen wird, durch Rechnung wieder zu geben. Streng genommen sind solche Formeln nur für denjenigen Umfang der Temperaturen gültig, auf welchen die Beobachtungen sich erstrecken; doch kann man dieselben, ohne zu grosse Fehler befürchten zu müssen, auch noch etwas über jene Grenze hinaus anwenden, was namentlich insofern von Werth ist, als man auf diese Weise das Volumen der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte aus Beobachtungen, welche sich nicht bis zu dieser Temperatur erstreckten, ableiten kann. Es sind z. B. die in obiger Tabelle der Ausdehnung organischer Verbindungen enthaltenen Volume beim Siedepunkt auf diese Weise gefunden.

Der Nutzen jener Resultate beschränkt sich nicht nur auf die untersuchten Substanzen selbst, sondern man kann aus denselben nicht selten auch genäherte Werthe für die Ausdehnung solcher Körper ableiten, welche einer der untersuchten Substanzen analog zusammengesetzt sind und entweder gleichen oder fast gleichen Siedepunkt haben. Solche Substanzen zeigen nämlich entweder gleiche oder doch sehr wenig verschiedene Zusammenziehung (Verkleinerung des Volumens), wenn man um gleiche Temperaturintervalle vom Siedepunkte abwärts geht. Die Ausdehnung isomerer Aetherarten, welche gleichen Siedepunkt haben, ist höchst wahrscheinlich in allen Fällen bis zum Siedepunkt hin gleich. Bewiesen ist dies z. B. für ameisensaures Aethyl und essigsaures Methyl (beide ($C_6H_6O_4$), für propionsaures Aethyl und buttersaures Methyl (beide $C_{10}H_{10}O_4$), für buttersaures Aethyl und valeriansaures Methyl (beide $C_{12}H_{12}O_4$).

Es folgen hier noch die Interpolationsformeln für die Berechnung der Volume des Quecksilbers, sowie einiger Flüssigkeiten, welche in den obigen Tabellen entweder nicht oder nicht in dem ganzen Umfang der Temperaturen enthalten waren, auf welche die Beobachtungen sich erstreckt haben.

1. **Quecksilber.** Zwischen 0° und 350° C.

$$V = 1 + 0{,}000179007 \, . \, t + 0{,}0000000252316 \, . \, t^2.$$

2. **Alkohol.** Zwischen — 30° und + 70° C. (nach J. Pierre).

$$V = 1 + 0{,}0010486 \, t + 0{,}0000017151 \, . \, t + 0{,}000000001345 \, . \, t^3,$$

3. **Schwefelkohlenstoff.**

Zwischen — 30° und + 40° C. (nach J. Pierre).

$$V = 1 + 0{,}0011398 \, . \, t + 0{,}0000013707 \, . \, t^2 + 0{,}000000019123 \, . \, t^3.$$

4. **Ammoniakflüssigkeit** von 0,9465 specif. Gewicht bei 12,5° C.

Zwischen — 15° und + 45° C. (nach Muncke).

$$V = 1 + 0{,}000285586 \, . \, t + 0{,}000002600 \, t^2 + 0{,}000000064 \, . \, t^3 - 0{,}000000001 \, . \, t^4.$$

Digitized by Google

5. **Salzsäure** von 1,1978 specif. Gewicht bei 12,5° C.
Zwischen — 20° und + 45° C. (nach **Muncke**).
$V = 1 + 0{,}000566237 \, . \, t - 0{,}0000008295 \, t^2 + 0{,}0000000371 \, . \, t^3 - 0{,}0000000005 \, . \, t^4.$

6. **Salpetersäure** von 1,4405 specif. Gewicht und dem Siedepunkte = 135° C. Zwischen — 20° und + 115° C. (nach **Muncke**).
$V = 1 + 0{,}001066129 \, . \, t - 0{,}000001646 \, t^2 + 0{,}000000045 \, . \, t^3 - 0{,}0000000002 \, . \, t^4.$

7. **Schwefelsäure** von 1,836 specif. Gewicht bei 12,5° C.
Zwischen — 30° und + 230° C. (nach **Muncke**).
$V = 1 + 0{,}000551615581 \, . \, t + 0{,}00000083851988 \, . \, t^2 - 0{,}000000008171231 \, . \, t^3 + 0{,}0000000000252167 \, . \, t^4.$

Von besonderem Interesse ist die Kenntniss der Ausdehnung des Wassers in der Wärme, und es ist dieselbe auch von einer grösseren Anzahl von Forschern untersucht worden. Die in neuerer Zeit gewonnenen Resultate zeigen eine hinreichende Uebereinstimmung untereinander, um es unnöthig erscheinen zu lassen, auf die Ergebnisse früherer Untersuchungen hier zurückzukommen. Insbesondere hat H. **Kopp** nach zwei verschiedenen Methoden (die erste Methode bestand in der Beobachtung des scheinbaren Volumens in einem Dilatometer bei verschiedenen Temperaturen und Ableiten des wahren Volumens mittelst der bekannten Glasausdehnung; die zweite Methode bestand im Abwägen der Wassermenge, welche dasselbe Glasfläschchen mit eingeriebenem Stöpsel bei verschiedenen Temperaturen füllt, und Berechnen des Gewichtes der Volumeneinheit Wasser bei jenen Temperaturen unter Zuhülfenahme der vorher ermittelten Glasausdehnung) gut übereinstimmende Werthe erhalten, welche bei Berechnung der nebenstehenden Tabelle (siehe folgende Seite) zu Grunde gelegt sind.

Die Interpolationsformeln, welche die in der zweiten Columne enthaltenen Volume des Wassers, auf dasjenige bei 0° C. als Einheit bezogen, geben, sind die folgenden:

Zwischen 0° und 25° C.
$$V = 1 - 0{,}000061045 \, t + 0{,}0000077183 \, . \, t^2 - 0{,}00000003734 \, . \, t^3.$$
Zwischen 25° und 50° C.
$$V = 1 - 0{,}000065415 \, . \, t + 0{,}0000077585 \, . \, t^2 - 0{,}000000035408 \, . \, t^3.$$
Zwischen 50° und 75° C.
$$V = 1 - 0{,}00005916 \, . \, t + 0{,}0000031849 \, . \, t^2 + 0{,}0000000072848 \, . \, t^3.$$
Zwischen 75° und 100° C.
$$V = 1 - 0{,}00008645 \, . \, t + 0{,}0000031892 \, . \, t + 0{,}0000000024487 \, . \, t^3.$$

Das Wasser zeigt bezüglich seiner Ausdehnung durch die Wärme eine Eigenthümlichkeit, welche man bei keiner der bis jetzt angeführten Flüssigkeiten beobachtet hat; es besitzt einige Grade über dem Gefrierpunkte ein Maximum der Dichte. Nach der ersten der vier eben angeführten Interpolationsformeln fällt dieses Dichtigkeitsmaximum auf die Temperatur + 4,08° C. Die nämliche Temperatur haben auch **Hällström**, **Rudberg** und **Despretz** zum Theil durch sehr zahlreiche Versuchsreihen und theilweise nach ganz anderen Methoden gefunden. Der letztgenannte Physiker brachte unter Anderem, nach einem auch schon von **Hällström** angewendeten Verfahren, vier Thermometer übereinander in horizontaler Lage in einem mit Wasser gefüllten Gefässe an und liess letzteres langsam erkalten. Die Was-

Digitized by Google

Temperatur.	Volumen des Wassers (bei 0° = 1)	Dichte des Wassers (bei 0° = 1)	Volumen des Wassers (bei 4° = 1)	Dichte des Wassers (bei 4° = 1)
0°	1,00000	1,000000	1,00012	0,999877
1	0,99995	1,000053	1,00007	0,999930
2	0,99991	1,000092	1,00003	0,999969
3	0,99989	1,000115	1,00001	0,999992
4	0,99988	1,000123	1,00000	1,000000
5	0,99988	1,000117	1,00001	0,999994
6	0,99990	1,000097	1,00003	0,999973
7	0,99994	1,000062	1,00006	0,999939
8	0,99999	1,000014	1,00011	0,999890
9	1,00005	0,999952	1,00017	0,999829
10	1,00012	0,999876	1,00025	0,999753
11	1,00021	0,999785	1,00034	0,999664
12	1,00031	0,999686	1,00044	0,999562
13	1,00043	0,999572	1,00055	0,999449
14	1,00056	0,999445	1,00068	0,999322
15	1,00070	0,999306	1,00082	0,999183
16	1,00085	0,999155	1,00097	0,999032
17	1,00101	0,998992	1,00113	0,998869
18	1,00118	0,998817	1,00131	0,998695
19	1,00137	0,998631	1,00149	0,998509
20	1,00157	0,998435	1,00169	0,998312
21	1,00178	0,998228	1,00190	0,998104
22	1,00200	0,998010	1,00212	0,997886
23	1,00223	0,997780	1,00235	0,997657
24	1,00247	0,997541	1,00259	0,997419
25	1,00271	0,997293	1,00284	0,997170
26	1,00295	0,997035	1,00310	0,996912
27	1,00319	0,996767	1,00337	0,996644
28	1,00347	0,996489	1,00365	0,996367
29	1,00376	0,996202	1,00393	0,996082
30	1,00406	0,996908	1,00423	0,995787
35	1,00570			
40	1,00753			
45	1,00954			
50	1,01177			
55	1,01410			
60	1,01659			
65	1,01930			
70	1,02225			
75	1,02541			
80	1,02858			
85	1,03189			
90	1,03540			
95	1,03909			
100	1,04299			

sertheilchen an der Aussenfläche der Wassermasse nehmen zuerst eine niedrigere Temperatur an und sinken herab, während die im Inneren befindlichen Wassertheilchen sich erheben. Die unteren Thermometer zeigen daher zuerst eine niedrigere Temperatur an. Von dem Augenblick an, wo die der grössten Dichte entsprechende Temperatur erreicht ist, kehrt sich das Spiel um; die weiter erkaltenden Wassertheile sind weniger dicht und steigen nach oben. Es müssen demnach zu einer gewissen Zeit die oberen und unteren Thermometer gleiche Tem-

Digitized by Google

peratur angeben, und diese entspricht der grössten Dichte des Wassers. Despretz fand auf diese Weise + 3,985°. Die oben geschilderte Erscheinung erklärt auch, warum die stehenden süssen Wasser im Winter nicht bis auf den Grund gefrieren, sondern sich nur an der Oberfläche mit einer Eisdecke überziehen, welche wegen der geringen Leitungsfähigkeit des Eises und namentlich des Wassers für die Wärme auch bei strenger Kälte nur langsam an Dicke zunimmt. Man erklärt die Ausdehnung des Wassers bei Abkühlung von 4° auf 0° C. aus einer beginnenden Lagerung der Wassertheilchen zur Krystallisation. Beim Gefrieren selbst findet indessen eine noch weit merklichere plötzliche Ausdehnung statt:

Temperatur	4°	0° flüssig	0° starr
Dichte des Wassers	1	0,99988	0,908

Manche Physiker beziehen die specifischen Gewichte auf die Dichte des Wassers bei 4°C. als Einheit; gewöhnlicher ist es indessen, die Dichte bei 0°C. als Einheit anzunehmen. Das erste Verfahren bietet in Fällen, wo die höchste Genauigkeit erfordert wird, den Vortheil, dass das specifische Gewicht zugleich das absolute Gewicht (in Grammen) der Raumeinheit (des Cubikcentimeters) der betreffenden Substanz ausdrückt, da bei der Festsetzung des neufranzösischen Gewichtssystems, das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser, dieses bei der grössten Dichte, also bei 4° C. angenommen, 1 Gramm genannt worden ist.

Ein Zusatz eines löslichen Salzes zum reinen Wasser macht nach einer Untersuchung von Despretz den Punkt der grössten Dichte sowohl als den Gefrierpunkt sinken, den ersteren Punkt rascher als den letzteren; so dass z. B. bei einer Kochsalzlösung von nur 1,02 specif. Gewicht ein Maximum der Dichte gar nicht beobachtet werden kann, wenn man das Gefrieren nicht durch Abhalten jeder Erschütterung künstlich auf einen tieferen Temperaturpunkt verlegt.

3. Die Ausdehnung der gasförmigen Körper.

Die Ausdehnung der Gase ist weit beträchtlicher als diejenige der starren und der tropfbarflüssigen Körper; sie beträgt für 1° C. schon $^1/_{273}$ bis $^1/_{257}$ des Raumgehaltes einer Gasmasse bei 0°C., was für eine Temperaturerhöhung von 0° auf 100°C. eine Volumenvergrösserung von 36 bis 40 Proc. ausmacht. Dieselben Grenzwerthe der Ausdehnung gelten auch für die Dämpfe, vorausgesetzt, dass diese nicht in einer Dichte angewendet werden, bei welcher sie dem Punkte ihres Ueberganges in die tropfbarflüssige Aggregatform nahe stehen. In der Nähe des Verdichtungspunktes bedecken sich die inneren Wandungen der Gefässe, in welchen man die Dämpfe bei Untersuchungen ihrer Ausdehnung einschliesst, mit um so grösseren Mengen verdichteten Dampfes, je niedrigerer die Temperatur ist, und man findet dann nothwendig zu grosse Ausdehnungscoëfficienten. Dies ist auch der Grund, warum sowohl die Gase, deren Ausdehnung man untersuchen will, als auch das Innere der Gefässe, worin man sie einschliesst, zuvor mit grösster Sorgfalt getrocknet werden müssen.

Gay-Lussac bestimmte die Ausdehnung der Gase in thermometerartigen Glasgefässen (deren Kugel etwa 1 Centimeter Weite, das Rohr 1 bis 1,5 Millimeter Weite und 30 bis 40 Centimeter Länge haben

Digitized by Google

kann). Das Rohr war in gleiche Raumtheile getheilt und der Raumgehalt der Kugel in Raumeinheiten der Skale ausgemittelt. Das trockene Gas war in diesem Apparat durch einen Quecksilbertropfen gegen die äussere Luft abgesperrt und der Apparat wurde in horizontaler Lage in ein mit Wasser gefülltes Gefäss eingeschoben, und das Gas durch Erhitzen des Wassers auf verschiedene Temperaturen gebracht. Die unmittelbar abgelesenen Gasvolume bedurften der Verbesserung wegen der Glasausdehnung, wegen der niedrigeren Temperatur des aus dem Wasser herausragenden Theiles des Gasfadens in dem Skalenrohre und wegen etwaiger Aenderung des Barometerstandes während des Versuches. Abgesehen von diesen letzteren, immer nur sehr unbedeutenden Veränderungen blieb der Druck, unter welchem das Gas während des Versuches sich befand, constant, das Volumen war veränderlich. Gay-Lussac fand, dass alle Gase und Dämpfe (in genügendem Abstande von ihrem Verdichtungspunkte) gleiche Ausdehnung durch die Wärme besitzen, indem sie sich nämlich bei Erwärmung von 0^0 auf 100^0 C. im Verhältniss von 1 : 1,375, also für 1^0 C. um $0{,}00375 = {}^1/_{267}$ des Volumens bei 0^0 C. ausdehnen.

Das Zutrauen, welches dieses Resultat seines Autors wegen fand, wurde sowohl durch Bestätigung von Seiten Dulong's und Petit's, als auch durch theoretische Gründe noch erhöht, da man es *a priori* für höchst wahrscheinlich halten durfte, dass bei Körpern, bei welchen jede Cohäsionswirkung verschwunden zu sein scheint, die Wirkung der Wärme auf das Volumen unabhängig von der chemischen Zusammensetzung sei.

Rudberg wandte ausser der Gay-Lussac'schen Methode noch eine zweite zur Messung des Ausdehnungscoëfficienten der Gase an, bei welcher während des Versuches das Volumen der Gasmasse constant erhalten, der Druck, unter welchem dieselbe stand, aber durch die nach Belieben zu verändernde Höhe einer Quecksilbersäule so modificirt wurde, dass er der durch die Temperaturerhöhung gesteigerten Expansivkraft des Gases jedesmal das Gleichgewicht hielt. Aus der Gültigkeit des Mariotte'schen Gesetzes für jede Temperatur eines Gases, welche genügend von dem Verdichtungspunkte entfernt ist, folgt, dass wenn ein Gas während der Erwärmung verhindert wird, sich auszudehnen, seine Spannung in eben dem Verhältnisse wächst, als bei ungehinderter Ausdehnung unter gleichbleibendem Drucke sein Volumen zugenommen haben würde. Gesetzt eine Gasmasse stand beim Beginn des Versuches unter dem Drucke einer Quecksilbersäule von h Millimeter, der Barometerstand war B, die Temperatur t^0, nach Erhöhung der Temperatur auf t'^0 musste, um das Volumen der Gasmasse unverändert zu erhalten, die Quecksilbersäule auf h' erhöht werden, der Barometerstand war mittlerweile B' geworden, so hat man nach dem oben angeführten Satze, wenn α den Ausdehnungscoëfficienten bezeichnet, die Gleichung

$$\frac{1+\alpha t}{1+\alpha t'} = \frac{B+h}{B'+h'}, \text{ also } \alpha = \frac{(B'+h')-(B+h)}{(B+h)t'-(B'+h')t}.$$

Rudberg fand für die atmosphärische Luft und für eine Temperaturerhöhung von 0^0 auf 100^0 C. eine Volumenvergrösserung von 1 : 1,365, der Werth von α für 1^0 C. also $= 0{,}00365 = {}^1/_{274}$, eine merklich kleinere Zahl, als der Gay-Lussac'sche Ausdehnungscoëfficient, und die Messungen, welche in neuerer Zeit Magnus und Reg-

Digitized by Google

nault nach den beiden angeführten Methoden mit äusserster Sorgfalt ausgeführt haben, stimmen unter sich sehr genau und mit Rudberg's Coëfficient sehr nahe überein. Die Resultate sind folgende:

	Ausdehnungswerth zwischen 0° und 100°		
	bei constantem Volumen		bei constantem Druck
	nach Regnault.	nach Magnus.	nach Regnault.
Atmosphärische Luft	0,3665	0,3665	0,3670
Wasserstoffgas	0,3667	0,3657	0,3661
Kohlenoxydgas	0,3667	—	0,3669
Stickstoffgas	0,3668	—	—
Stickoxydulgas	0,3676	—	0,3719
Kohlensäure	0,3688	0,3691	0,3710
Cyangas	0,3829	—	0,3877
Schweflige Säure	0,3845	0,3856	0,3903

Offenbar war der von Gay-Lussac gefundene Ausdehnungscoëfficient der Gase zu gross, wahrscheinlich wegen nicht ganz vollkommener Austrocknung der angewendeten Glasgefässe. Eine andere Frage ist die, ob man, auf den Grund obiger Resultate hin, eine ungleiche Ausdehnung der Gase durch die Wärme anzunehmen genöthigt sei. Es ist nicht zu verkennen, dass diejenigen Gase, deren Ueberführung in den tropfbarflüssigen Zustand noch nicht gelungen ist, fast absolut gleiche Ausdehnung zeigten, während die Ausdehnungscoëfficienten der übrigen um so grösser gefunden wurden, je näher diese Körper unter den gewöhnlichen Verhältnissen des Druckes und der Temperatur ihrem Verdichtungspunkte stehen. Da diese Gase bei allen Versuchen, welche zu den obigen Werthen führten, in Glasgefässen eingeschlossen waren, deren Wände eine um so grössere Menge der mit ihnen in Berührung stehenden Gase an ihrer Oberfläche verdichten, je niedriger die Temperatur ist und je näher das betreffende Gas dem Uebergange in die tropfbarflüssige Aggregatform steht, so ist es nicht unmöglich, dass dieser Umstand einen wesentlichen Antheil an der gefundenen Ungleichheit der Ausdehnungswerthe hat. Es erscheint dies noch wahrscheinlicher, wenn man bemerkt, dass für die vier letztgenannten Gase obiger Tabelle die Ausdehnungswerthe bei dem Verfahren mit constantem Druck durchgängig merklich grösser gefunden wurden, als bei dem Verfahren mit constantem Volumen, und dass ferner der Ausdehnungscoëfficient der Luft, der Kohlensäure u. s. f. bei zunehmender Dichte der Gase grösser gefunden wird, wie folgende Beispiele zeigen:

Atmosphärische Luft		Kohlensäure	
Druck.	Ausdehnungscoëfficient.	Druck.	Ausdehnungscoëfficient.
110mm	0,3648	758,5mm	0,36856
3656mm	0,3709	3589,0mm	0,38598

Der Unterschied der Ausdehnungscoëfficienten der atmosphärischen Luft und der übrigen unverdichtbaren Gase ist so gering und ihre Ab-

Digitized by Google

hängigkeit von dem Drucke ist innerhalb der Grenze derjenigen Spannungen, welche bei Versuchen mit Gasen gewöhnlich vorkommen, von so geringem Einfluss, dass man durchgängig als Ausdehnungscoëfficienten für 1° C. den Werth

$$0{,}003665 = \frac{1}{273}$$

anwenden kann. 273 Raumtheile eines solchen Gases dehnen sich bei Erwärmung auf t^0 und bei unveränderter Spannung zu $273 + t$ Raumtheilen aus. Ein Gasvolumen V, abgemessen bei t^0, erfüllt mithin bei 0° C. einen Raum

$$V_0 = V \cdot \frac{273}{273 + t},$$

und bei t'^0 ein Volumen

$$V' = V \cdot \frac{273 + t'}{273 + t}.$$

Man darf ausserdem nach wie vor annehmen, dass die Zunahme des Volumens der permanenten Gase in der That der Wärmezufuhr und der dadurch erzeugten Wärmeintensität proportional erfolge, dass die trockene atmosphärische Luft mithin das natürlichste thermometrische Material sei. *Zr.*

Ausdünstung, thierische. Man begreift hierunter den excretorischen Theil des Athmungsprocesses (s. Athmen der Thiere) und die Hautabsonderung, soweit sie sich auf Ausscheidung bei der fördernden Einwirkung der Körperwärme flüchtiger Substanzen erstreckt.

Die Haut des Menschen und der höheren, luftathmenden Wirbelthiere theilt sich mit den Lungen in die für die Regulirung der Wärme wichtige Function, von ihrer Oberfläche eine nach physiologischen Zuständen sehr wechselnde Quantität Wasser gasförmig abzuscheiden. Wie bei der Ausdünstung auf dem Lungenwege (s. Athmen), werden auch mit der wässerigen Hautabsonderung, unter Umständen, leicht flüchtige mit dem Blute circulirende Substanzen verflüchtigt. Diese Stoffe sind theils von aussen in den Organismus eingeführte, wie Alkohol, Aether, ätherische Oele etc. oder im Organismus selbst gebildete, flüchtige Fettsäuren, kohlensaures Ammoniak etc. Die Gegenwart abnormer Mengen sonst normaler Schweissbestandtheile oder aussergewöhnlicher Beimengungen bedingt den oft specifischen Geruch der Ausdünstung. Für die Physiologie ist die Erforschung der quantitativen Verhältnisse zwischen Lungen- und Hautausdünstung von grosser Wichtigkeit, jedoch bis jetzt so schwer überwindlichen Widerständen unterworfen, dass brauchbare Zahlenangaben nicht existiren. *V—r.*

Ausfrieren. Wenn verdünnte Lösungen von Salz, Alkohol u. s. w. in Wasser einer nicht zu starken Kälte ausgesetzt werden, so scheidet sich ein Theil des Wassers im festen Zustande als Eis ab, welches einen Theil der Mutterlauge mechanisch eingeschlossen hält, die zurückbleibende Flüssigkeit ist daher nothwendig eine concentrirtere Lösung. So giebt Seewasser beim Gefrieren reines Eis, und darunter eine concentrirtere Salzlösung. Man kann diese Eigenschaft zuweilen zum Concentriren von Lösungen benutzen; in Sibirien soll das Verfahren zum Gradiren von Salzsoole angewendet werden; Essig, schwa-

Digitized by Google

chen Wein (Schneewein) werden durch „Ausfrieren" concentrirt erhalten; Flüssigkeiten, welche leicht veränderliche Stoffe enthalten, wie Harn u. dergl., können bei niedrigerer Temperatur dadurch concentrirt werden. *Fe.*

Ausglühen s. **Anlassen.**

Auskochen s. **Abkochen.**

Auslaugen, Aussüssen, Auswaschen. Diese nahe verwandten Ausdrücke bezeichnen im Allgemeinen jene bei chemischen Arbeiten so häufig vorkommende Operation, deren Zweck es ist, aus einem Gemenge lösliche und unlösliche Antheile von einander zu sondern. Beim Auslaugen, welches seinen Namen von der Darstellung einer Lauge aus Asche durch Behandeln derselben mit Wasser führt, ist in der Regel wohl die Flüssigkeit vorzugsweise Zweck der Operation, während der Rückstand häufig unbenutzt bleibt (Auslaugen der Asche, der Salpetererde, der rohen Soda), doch pflegt man den Ausdruck nicht immer so streng zu nehmen, dass nicht auch solche Operationen damit bezeichnet würden, bei denen das ungelöst Bleibende besonders in Betracht kommt. Gleiches gilt vom Aussüssen und Auswaschen, wobei, wie in der analytischen Chemie, eben so oft der Rückstand, als die Waschflüssigkeit Gegenstand der Benutzung sind. Zum Auslaugen bedient man sich im Grossen der Fässer oder Kästen, aus welchen die Lauge durch verschliessbare Oeffnungen abgelassen, und wenn sie noch nicht hinlänglich gesättigt ist, in andere darunterstehende Laugenkästen geleitet wird. Oft haben die Gefässe einen doppelten Boden, wovon der obere durchlöchert und mit Stroh bedeckt ist, um der auszulaugenden Substanz zur Unterlage zu dienen. Bei Operationen im Kleinen laugt man in hohen cylindrischen Gefässen, Gläsern oder irdenen Töpfen, aus, und entfernt die klare Flüssigkeit nach geschehener Extraction, durch Abgiessen, durch einen Heber oder durch Oeffnungen, welche in verschiedener Höhe in den Seitenwänden der Gefässe angebracht sind (s. **Abgiessen**). Aehnlich geschieht das Auswaschen von Niederschlägen, die sich leicht absetzen, und bei denen die Waschwässer nicht benutzt werden. Oft aber geschieht es auf Filtrirapparaten, in wollenen oder leinenen Spitzbeuteln, auf mit Papier belegten Seihtüchern, welche durch Tenakel ausgespannt werden, oder auf Filtern.

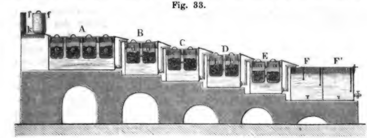
Um das Auslaugen mit sowenig als möglich Wasser und doch möglichst vollständig zu erzielen, bedient man sich bei vielen technischen Auslaugungen eines nach ähnlichem Princip construirten Apparates (Fig. 33), wie er in den Sodafabriken angewandt zu werden pflegt.

Die einzelnen Auslaugekasten *A*, *B*, *C*, *D*, *E* stehen auf einem terrassenförmigen Gestell nebeneinander, in jeden Kasten können zwei aus durchlochten Blechen gebildete Gefässe eingehängt werden. Wenn diese mit frischer auszulaugender Substanz gefüllt sind, werden sie in den untersten Kasten *E* eingehängt, nach einiger Zeit werden sie herausgehoben und nach *D*, von da nach *C* u. s. w. gebracht, *E* aber sofort mit frisch gefüllten Gefässen versehen. Auf diese Weise rückt die auszulaugende Substanz allmälig bis nach dem Kasten *A*, von wo sie zum Abtropfen auf das Brett *k* gestellt wird. Nur in das Gefäss *A* wird frisches Wasser gegeben, welches hier die schon fast ganz extrahirte Masse vollends aus-

Digitized by Google

wäscht; durch die nahe am Boden der Kasten eingesetzten Röhren, welche die Flüssigkeit bis über den Rand des niedriger stehenden Ka-

Fig. 33.



stens führen, gelangt es allmälig nach *B*, *C*, *D*, wo es sich mit löslicher Substanz bereichert und in *E* vollends damit gesättigt wird. Statt durchlochte Gefässe in die Auslaugekasten einzuhängen und von den unteren nach den oberen zu transportiren, hebt man auch bisweilen die Auslaugekasten selbst, nachdem man den obersten behufs Reinigung entfernt hat, jeden um eine Stufe höher und setzt unten einen neuen vor. Es ist klar, dass man auf diese Weise in *E* stets gesättigte Lauge erhält und, je nachdem man mehr Kasten anwendet, aus *A* einen ganz erschöpften unlöslichen Rückstand entfernt, dass die ununterbrochene Auslaugung jedoch nur bei einer fortlaufenden Fabrikation Anwendung finden kann. Ueber das Auslaugen durch die Verdrängungsmethode, welche besonders bei Pflanzensubstanzen benutzt wird, s. Art. Pressen; 1ste Aufl. Bd. VI, S. 651 u. ff.

Bei analytischen Auswaschungen, wo es sich jeder Zeit um die thunlichst vollkommene Auswaschung des Rückstandes auf dem Filter handelt, muss man je nach den Umständen verschieden verfahren, meistens jedoch ist die Anwendung von mehr Flüssigkeit, als unumgänglich erfordert wird, nicht zu empfehlen, da nur wenige Niederschläge völlig unlöslich sind. Ist diese Rücksicht die überwiegende, so bemüht man sich die helle Flüssigkeit auf das Filter zu bringen (s. Abgiessen), ohne den Niederschlag aufzurühren, übergiesst ihn in dem Glase einigemale mit destillirtem Wasser, lässt jedesmal absetzen und den Trichter leer laufen. Hierdurch bringt man mit wenig Wasser eine grosse Verdünnung der Lösung hervor, giebt zuletzt den Niederschlag auf und spült ihn mit der Spritzflasche in der Spitze des Filters zusammen, wenn man das Papier durch Aufgiessen des Wassers an seinem oberen Rande von aller aufgesogenen Lösung befreit hat. Es ist wesentlich, dass man das Filter, soweit wie thunlich, mit dem Auswaschwasser füllt, und den Strahl desselben immer oben auf den Rand richtet, wenn man nachgiesst, weil sonst leicht oben Salzlösung noch vorhanden bleibt, die sich nur langsam nach unten zieht und die Vollendung des Auswaschens sehr verzögert.

Hat man auf die Menge des verbrauchten Auswaschmittels nicht zu sehen und grössere Mengen von Niederschlag zu behandeln, so kann man das Fortdauern der Operation von seiner Gegenwart unabhängig machen, indem man Apparate anwendet, die stets soviel Waschflüssigkeit nachfliessen lassen, als durch das Filter läuft. Das einfachste ist, eine Flasche mit nicht zu enger Oeffnung über dem Trichter

Digitized by Google

umzukehren und durch einen Halter so zu befestigen, dass ihre Mündung etwa $^1/_2$ bis $^3/_4$ Zoll tiefer als der Rand des Filters zu stehen kommt. Da aber das Umdrehen der Flasche ohne Stopfen oder das Hinwegnehmen des Stopfens über dem Trichter nicht wohl gelingt, ohne Flüssigkeit zu vergiessen oder gar von dem Inhalt des Trichters etwas herauszuwerfen, so muss man für die meisten Fälle auf dieses rohe Verfahren verzichten. Man kann bei grossen Flaschen eine $^3/_4$ Zoll weite kurze Röhre mit einem Korke luftdicht einsetzen, diese mit einem weiten Kautschukrohr mit einem Mohr'schen Quetschhahn versehen, wodurch man die Flasche an ihre Stelle bringen und den Ausfluss erst zu geeigneter Zeit beginnen lassen kann. Oder man bedient sich eigenthümlich geformter Röhrchen, die man mit dem verschliessenden Korke einsetzt, wie Fig. 34 und 35 zeigen. Beide stimmen im Principe

Fig. 34.

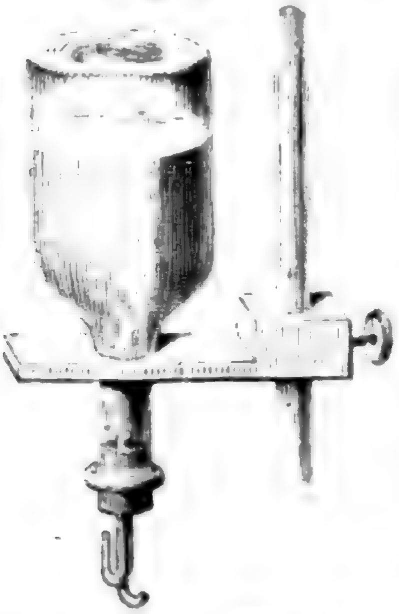


Fig. 35.

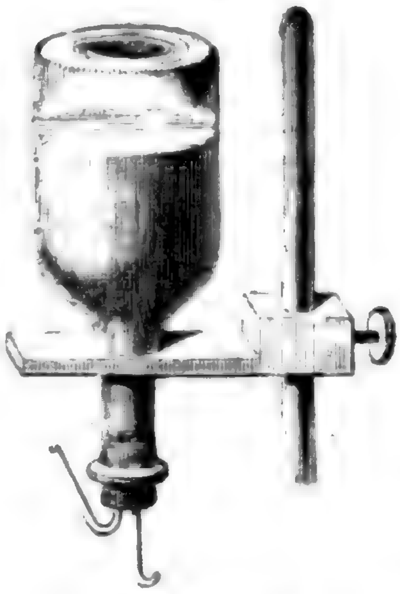
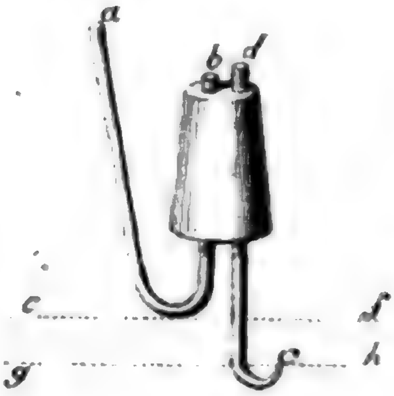


Fig. 36.

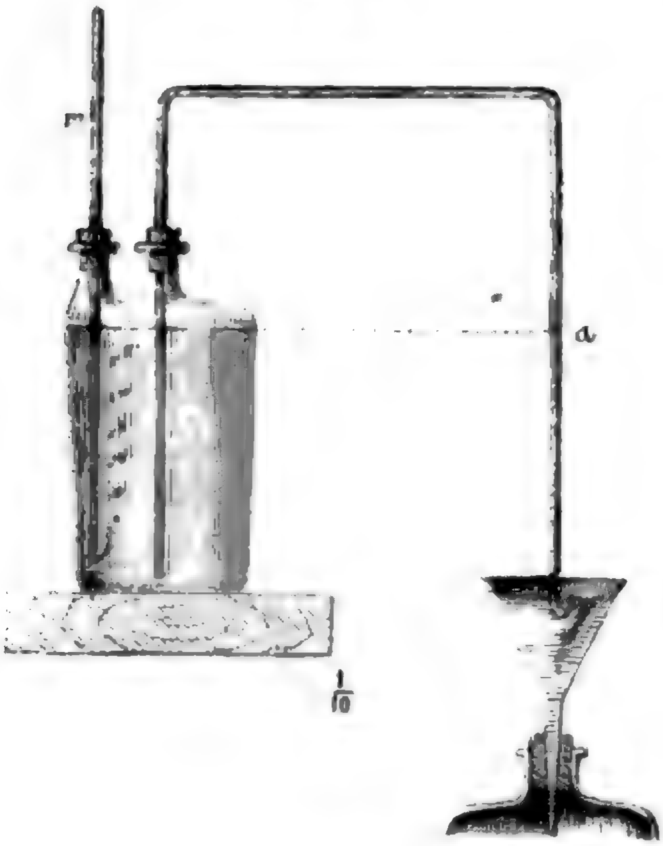


überein. In Fig. 36 ist nur das aufwärts gebogene Röhrchen, durch welches die das ausfliessende Wasser ersetzende Luft eindringen soll, in einem Stück mit dem Ausflussrohre vereinigt. Diese von Berzelius angegebene Röhrchen sind aber zerbrechlich und nicht leicht anzufertigen, weil sie bestimmte Dimensionen in Höhe und Weite haben müssen, wenn sie gutes und gleichmässiges Auslaufen bewirken sollen. Bei der in Fig. 36 vergrössert dargestellten Einrichtung der Flasche, Fig. 35, ist nur darauf zu sehen, dass *a* höher als *b* und *d* liege, weil sonst Wasser herausspritzt, so oft Luft eingedrungen ist, ferner, dass *b* tiefer liege als *d*, weil sonst der ganze Rest des Wassers ausfliesst, sobald *b* nicht mehr bedeckt ist. Liegt *c* zu tief, so fliesst auch Wasser aus, wenn *c* nicht in die Flüssigkeit des Trichters reicht. Ist bei *c* eine sehr kleine Oeffnung und liegt es nicht tief genug, so kann die Adhäsion des Wassers am Glase so stark sein, dass auch, wenn *c* unter die Flüssigkeit im Trichter taucht, kein Auslaufen des Wassers eintritt. Die richtig adjustirten Flaschen bringt man über den Trichter, nachdem die meiste Flüssigkeit vom Niederschlage abgelaufen ist, und giebt dann soviel Wasser auf den Trichter, dass *c* eintaucht, wo sofort das regelmässige Auslaufen beginnt. Das kleine Wassersäulchen zwischen *ef* und *gh* ist nämlich nicht genügend Luft durch *ab* zu saugen, wenn aber noch die Adhäsion des Wassers im Trichter an das im Röhrchen *cd* enthaltene hinzukommt, so überwinden sie den Widerstand und sobald sich der Flüssigkeitsspiegel im Trichter erniedrigt, fliesst aus *c* Wasser und durch *ab* dringt Luft ein, bis der Flüssigkeitsspiegel wieder die Biegung von *ab* berührt.

Digitized by Google

Da bei grossen Flaschen das Umdrehen schwierig wird und dieselben auf den üblichen Statifen sehr unsicher stehen, so wendet man häufig folgende Waschflaschen an (Fig. 37). Man stellt die Flasche so hoch wie den oberen Rand des Filters im Trichter, bläst durch *m* Luft ein bis der Heber sich gefüllt hat, und zieht nun *m* so hoch heraus, dass Luftblasen durch sie eintreten, so wie die Flüssigkeit im Filter sinkt.

Fig. 37.



Auch die Fig. 38 (s. f. S.) stellt eine bequeme Waschflasche dar. Wenn die Röhre *n* weit genug gewählt, so dass Luft und Wasser sich darin leicht ausweichen können, und unten schief abgeschliffen wird, so tritt durch *n* Luft ein, sobald die Mündung aus der Flüssigkeit im Trichter kommt, und durch *h* fliesst Wasser nach, bis *n* wieder in die Flüssigkeit taucht. Die Röhre *m* dient lediglich, um bei zugehaltener Oeffnung von *n* den Heber *h* durch Einpressen von Luft in die Flasche mit Wasser zu füllen. Wenn man *n* in ihrem langen Schenkel durch eine Kautschukröhre unterbricht, so kann man den Apparat fertig zusammenstellen, den Schenkel seitwärts aus dem Trichter heben, durch Lufteinblasen *h* zum Laufen bringen und *n* wieder senkrecht herabhängend wirken lassen. Auf diese Weise wird *m* überflüssig. Dass völlig luftdichter Verschluss durch die Körke bei allen diesen Apparaten stattfinden muss, versteht sich von selbst.

Nachdem der Niederschlag vollständig ausgesüsst ist, wovon man sich bei allen quantitativen analytischen Bestimmungen stets durch besondere Prüfung überzeugen muss, sammelt man ihn mit Hülfe der Spritzflasche so gut als möglich in der Spitze des Filters.

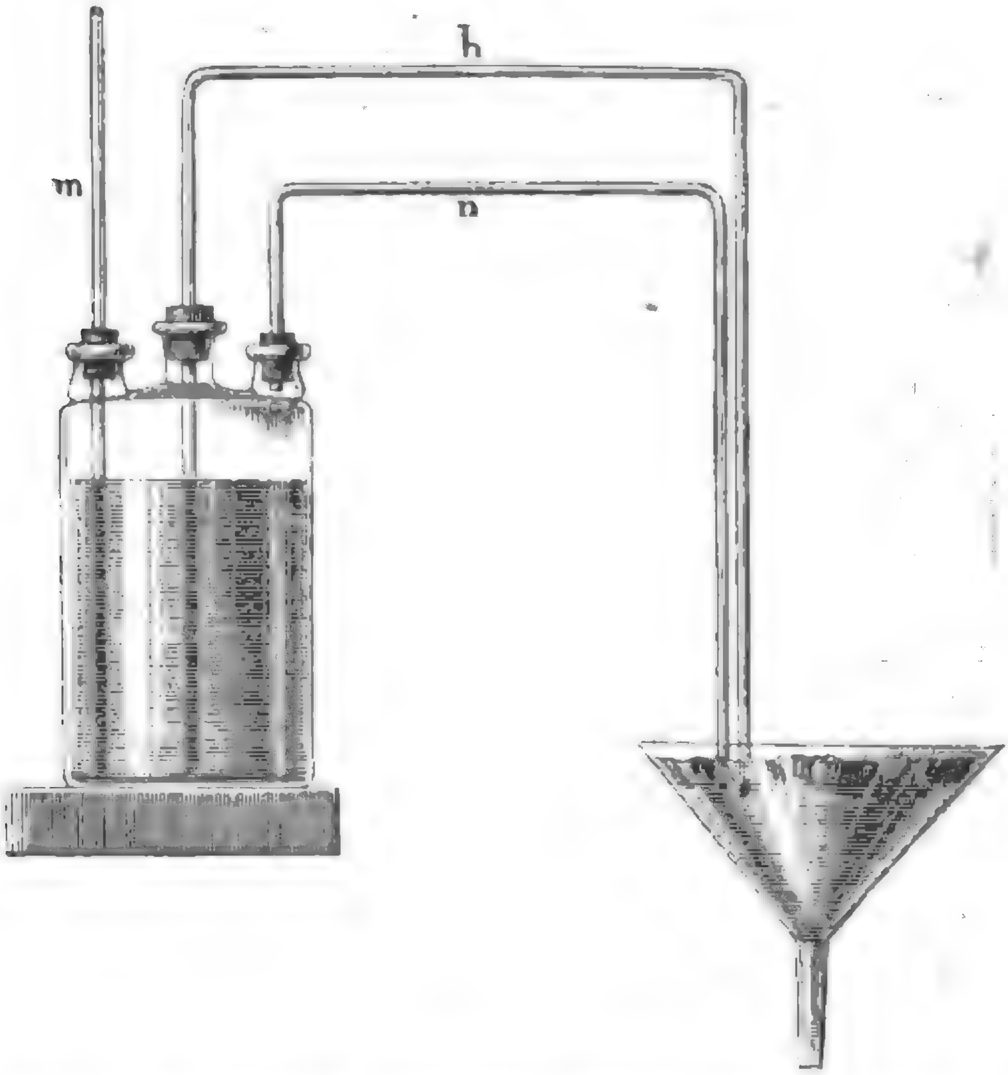
Wenn die Niederschläge völlig unausflöslich sind und die löslichen Bestandtheile nicht mit dem Wasser verdampfen können, so überzeugt man sich von dem vollständigen Auswaschen, wenn man einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit auf einem reinen Platinblech langsam zur Trockne verdampft, wo kein Rückstand bleiben darf, der selbst, wenn er sehr unbedeutend ist, sich leicht deutlich erkennen lässt.

Wenn die löslichen Bestandtheile leicht flüchtig sind, so muss man die ablaufende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit auf ihren Gehalt mit geeigneten Reagentien prüfen; ein Gleiches wird nothwendig, wenn der Niederschlag selbst in reinem Wasser nicht ganz unlöslich ist, wo man eben den Punkt zu treffen suchen muss, dass das Waschwasser keine fremden Bestandtheile mehr enthält, aber noch weniger von dem Niederschlage gelöst hat. Manche Niederschläge bleiben ungelöst, wenn man dem Wasser Alkohol, verdünnte Säuren oder Salmiak zusetzt. In diesen Fällen lässt sich die Probe auf dem Platinblech anwenden, indem

Digitized by Google

der Salmiak zwar auf dem Platinblech zu einer Salzmasse eintrocknet, bei stärkerem Erhitzen aber verflüchtigt wird und keine Spur zurücklässt.

Fig. 38.



Will man einer Lösung Substanzen dadurch entziehen, dass man sie mit einer anderen nicht damit gemischt bleibenden Flüssigkeit schüttelt, die die fremden Substanzen aufnimmt, so wird dies mit Recht auch Auswaschen genannt, z. B. die Entziehung von Alkohol aus Aether durch Schütteln mit Wasser, oder der Schwefelsäure durch Wasser aus Oel, welches damit von Schleimtheilen gereinigt wurde, oder des freien Broms aus einer wässerigen Lösung durch Aether. Die Trennung der beiden sich übereinander ablagernden Flüssigkeiten wird man entweder durch Pipetten oder passende Scheidetrichter (s. d.) bewerkstelligen, wenn dieselbe mechanisch vollständig bewirkt werden soll. *V.*

Aussaigern s. Saigern.

Austern. Die Hauptsubstanz der Austern ist, nach Mulder, eine sogenannte Proteïnsubstanz; sie gerinnt bei 90° C., und ist dann in concentrirter Essigsäure löslich. Die Austern enthalten 0,5 Proc. Salze. Die trockenen Austerschalen enthalten, nach Buchholz und Brandes, 98,1 kohlensauren Kalk, 1,2 phosphorsauren Kalk, 0,5 eiweissartige Substanz und 0,2 Thonerde (?). Nach einer neueren Untersuchung von Schlossberger [1]) bestehen die Austerschalen aus drei anatomisch-verschiedenen Schichten; 1) eine innerste glänzende, glatte, halbdurchscheinende sogenannte Perlmutterschicht; 2) die braunen harten

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 99.

Digitized by Google

Schuppen, welche an den Deckelschalen als Randbesetzung der über einander geschichteten Schalenblätter bemerkbar sind; 3) eine kreideartige Schicht, glanzlos undurchsichtig, kreideweiss, hie und da zwischen den Schalenlamellen eingelagert. Die Untersuchung ergab in diesen drei Schichten:

	1		2	3
Kohlensaurer Kalk . .	94,7	98,3	89,1	88,6
Organische Substanz .	2,2	0,8	6,3	4,7
Andere Salze u. Verlust	3,1	0,8	4,6	6,7

Die Salze enthalten geringe Mengen Phosphorsäure und Alkalien, Spuren Kieselerde und Schwefelsäure. Die beim Behandeln der Austerschalen mit verdünnter Salzsäure zurückbleibende organische Substanz besteht zum grossen Theil aus braunen Häuten, welche sich in heissem Wasser auch bei erhöhtem Druck nicht lösen, in concentrirten Mineralsäuren sich in der Hitze allmälig, in concentrirter Kalilauge von 50 Proc. nur theilweise lösen; das darin ungelöste enthält 50,7 Kohlenstoff, 6,5 Wasserstoff, 16,7 Stickstoff, ist also ähnlich zusammengesetzt wie Fremy's Conchiolin, unterscheidet sich durch den hohen Gehalt an Stickstoff wesentlich vom Chitin (Schlossberger). *Fe.*

Australerde hatte Wedgewood eine eigenthümliche Erde genannt, welche, nach ihm, in dem Sande von Neuholland sich finden, und aus seiner Lösung in Salzsäure durch Wasser gefällt werden soll. Klaproth und Hatchett fanden in dem Sande nur Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd.

Austrocknen. Sowohl um Körper, namentlich organischen Ursprungs, unverändert aufzubewahren, als auch um sie besser zerkleinern, pulvern, zerreiben zu können, müssen sie häufig von dem grössten Theile des in ihnen enthaltenen, nicht chemisch gebundenen Wassers befreit werden.

Ferner müssen wir, da die meisten Körper, an der stets Wasserdampf enthaltenden Luft liegend, bald mehr bald weniger Feuchtigkeit (je nach ihrer eigenen Anziehung zu dem Wasser und je nach dem grösseren oder geringeren Wassergehalt der Luft) aufnehmen, bevor wir sie zur genauen Bestimmung ihres Gewichtes verwenden können, von allem hygroskopischen Wasser befreien. Zu allen quantitativen Bestimmungen der Bestandtheile eines Körpers können wir ihn nur im ausgetrockneten Zustande anwenden. In dem Artikel Analyse, organische, s. Bd. I, S. 845, sind bereits einige zu diesem Zweck dienende Apparate genauer beschrieben. Wir werden hier noch eine Reihe der üblichen Vorrichtungen hinzufügen, wenn wir kurz angegeben haben, unter welchen Umständen man zur Austrocknung nur die gewöhnliche Temperatur, oder eine bis zum Siedepunkte des Wassers gesteigerte, oder einen sonst festgesetzten Wärmegrad anwenden darf. Zuletzt werden die allgemeinsten Trockenapparate, welche man in der Technik benutzt, ihrem Principe nach beschrieben werden.

In der Regel versteht man unter Austrocknen nur die Entfernung des hygroskopischen, nicht des Krystall- oder des chemisch gebundenen Wassers. Man muss daher bei der Wahl der Trockenmethode die Eigenschaften des zu trocknenden Körpers kennen. Es giebt z. B. Salze, die „verwitternden", welche schon an der Luft, die nicht

Digitized by Google

vollständig mit Wasserdampf gesättigt ist, bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil ihres Krystallwassers verlieren, wie krystallisirte Soda und Glaubersalz. Um von diesen das anhängende Wasser zu entfernen, ohne Krystallwasser auszutreiben, bleibt nichts übrig als sie zu zerreiben, zwischen oft erneuten Lagen Löschpapier zu pressen, wieder zu reiben und zu pressen, bis das Papier keine Spur von Feuchtigkeit mehr anzieht. Bei einem so rohen und mechanischen Verfahren bleibt man stets sehr unsicher, wie weit man seinen Zweck erreicht hat. Andere Salze, wie Bittersalz, Seignettesalz, verwittern nicht leicht an der Luft, welche etwas Feuchtigkeit enthält. Man kann sie daher, nachdem man sie im gepulverten Zustande durch Pressen zwischen Löschpapier von der meisten anhängenden Feuchtigkeit befreit hat, in dünner Lage an einer schattigen trockenen Stelle vor Staub geschützt, so lange stehen lassen, bis die Wage keine weitere Gewichtsabnahme zeigt. Würde man die genannten Salze mit völlig getrockneter Luft in Berührung bringen, so würden sie Krystallwasser verlieren. Viele Körper jedoch können der absolut trockenen Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt werden, ohne Wasser zu verlieren, und erst von diesen kann man mit Recht behaupten, dass man sie vollständig von ihrem Gehalt an hygroskopischem Wasser befreien könne. Man bringt dieselben fein zerrieben, auf einer flachen Schale oder Uhrglas in einen Raum, dessen Luft durch Wasser anziehende Körper beständig im Zustande vollkommener Trockenheit erhalten wird. Bequeme Apparate dazu stellen Fig. 39, 40 und 41 dar. Fig. 39 ist

Fig. 39.

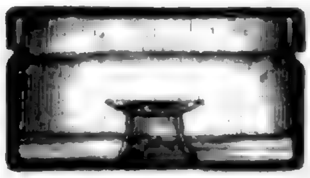


Fig. 40.

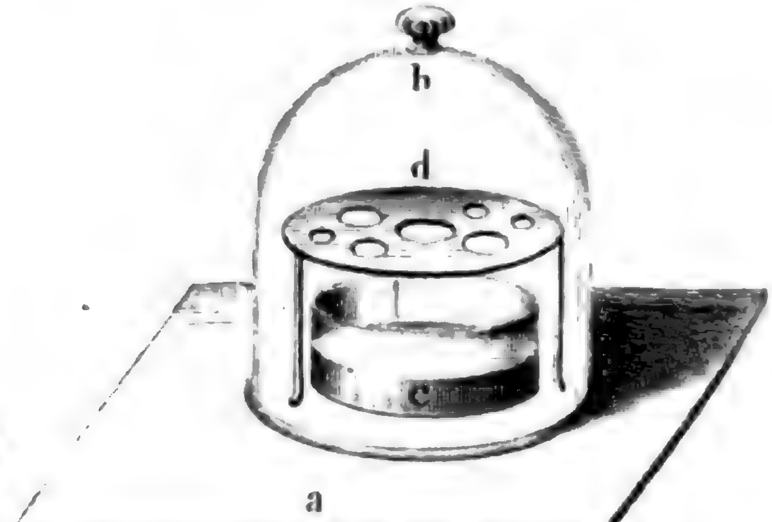
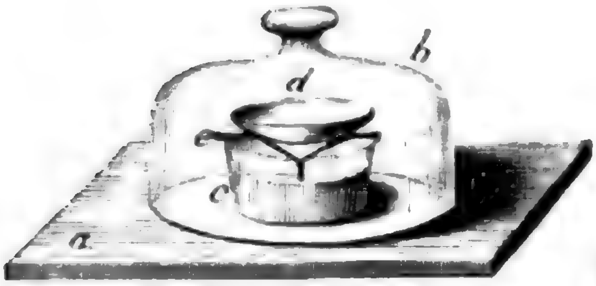


Fig. 41.



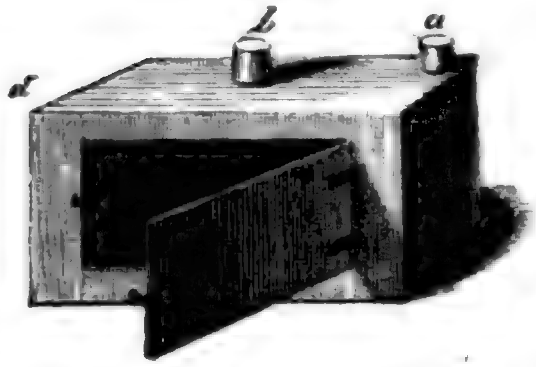
eine flache Glasbüchse mit luftdicht aufgeschliffenem übergreifenden Deckel. Man giesst auf den Boden concentrirte Schwefelsäure und stellt in diese einen Glasring, der das Uhrglas oder Schälchen trägt. Der Apparat hat den Vorzug, dass der Luftraum möglichst klein ist und daher die von der Substanz aufsteigenden Wasserdämpfe der absorbirenden Schwefelsäure möglichst nahe sind. In Fig. 40 und 41 sind die mit Schwefelsäure gefüllten Schalen auf eine abgeschliffene Glasplatte gestellt, darüber ein Gestell angebracht, was mehrere Uhrgläser oder Schalen tragen kann, und das Ganze durch Ueberdecken mit einer Glasglocke, deren Rand abgeschliffen ist, von der äusseren Luft abgeschlossen. Man kann auch die Glastafel durch einen Teller ersetzen, ein gewöhnliches Becherglas statt der Glocke überstülpen und in den Teller Oel giessen, um den Luftwechsel zu verhindern. Stellt

Digitized by Google

man die mit Schwefelsäure gefüllten Schalen nebst den darüber angebrachten zum Trocknen bestimmten Substanzen auf den Teller der Luftpumpe, überdeckt sie mit der Glocke und pumpt die Luft aus, so bilden sich die Wasserdämpfe, wie bekannt, schneller, es wird dadurch die Trocknung sehr beschleunigt, und zugleich die manchen Körpern nachtheilige oxydirende Wirkung des Sauerstoffs beseitigt. Hat man es mit Substanzen zu thun, die unter den angegebenen Verhältnissen zwar kein Wasser, aber Ammoniak verlieren, so wendet man statt der Schwefelsäure gebrannten Kalk an und mischt diesem etwas Salmiakpulver zu, so dass die Trocknung in einer mit Ammoniak gesättigten Atmosphäre vor sich geht.

Hat man Substanzen auszutrocknen, die einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt werden dürfen, so bedient man sich zweckmässig des in Fig. 42 abgebildeten Wasserbades. Der innere Raum *c*, in welchen die zu trocknenden Substanzen auf Uhrgläsern gestellt werden, ist auf fünf Seiten in etwa einem Zoll Entfernung von der äusseren Hülle umgeben und vorn durch eine einfache Thür verschliessbar, in welcher die Löcher *g* und *h* angebracht sind, welche, so lange die Substanzen noch feucht sind, einen genügenden Luftwechsel gestatten. Dieselben können durch Körke oder Schieber geschlossen werden, damit die Temperatur durch den Luftwechsel nicht zu sehr herabgestimmt werde. Der Zwischenraum zwischen beiden Kasten wird durch Eingiessen von Wasser durch die Tülle *b* gefüllt, in die Tülle *a* kann man ein Thermometer einsetzen. Soll der Apparat auf der Spiritus- oder Gaslampe erwärmt werden, so lässt man ihn am besten aus dünnem Messingblech anfertigen und mit Weichloth zusammenfügen, soll er auf Kohlenfeuer benutzt werden, so wird er zweckmässiger aus Kupferblech, welches hart gelöthet wird, gemacht, und der mit Flüssigkeit zu füllende Zwischenraum von grösserer Dimension gewählt. Für Substanzen, die einer höheren Temperatur als 100° C. ausgesetzt werden dürfen, kann man dann denselben Apparat gebrauchen, indem man statt Wasser Oel in den Zwischenraum füllt und das untergelegte Feuer so regelt, dass das durch *a* eingesenkte Thermometer ziemlich constant einige Grade über der Temperatur erhalten wird, bei der man die Austrocknung vornehmen will.

Fig. 42.



Fast noch leichter ist es auf einer Spirituslampe eine constante Temperatur in den aus Kupfer oder Messing gefertigten Luftbädern, Fig. 43 und 44 (s. f. S.), zu erzielen. Die Thermometerkugel muss möglichst nahe neben die Uhrgläser gebracht werden, jedoch so, dass sie keine Metalltheile der Träger berührt. Der Deckel auf Fig. 43 ist leicht abzunehmen, in die Tülle wird das Thermometer eingesetzt, die zweite bleibt offen bis die Substanz fast völlig ausgetrocknet ist, um den Wasserdämpfen das Entweichen leicht zu gestatten, zuletzt schliesst man dieselbe durch einen lose aufgesetzten Kork. Ein in derselben Höhe des Gefässes auf einigen Nieten liegendes Dreieck von dünnem Draht trägt die Schale, welche die zu trocknende Substanz enthält. Die Einrichtung der Fig. 44 ist selbstverständlich.

Digitized by Google

Schneller findet die Austrocknung statt in einem Luftstrome. Man hat dem Apparat eine etwas andere Form gegeben, wie Fig. 45

Fig. 43.

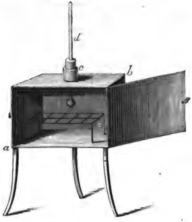
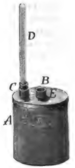
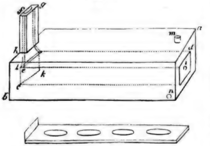


Fig. 44.



zeigt. Der innere Raum ist nur oben und unten an den beiden langen Seiten von der zwischen ihm und der äusseren Wandung eingeschlossenen Flüssigkeit, Wasser oder Oel, umgeben, die beiden kurzen Endflächen sind offen und können durch Schieber geschlossen werden. An dem einen Ende ist eine senkrechte Röhre bis in den Trockenraum hinabgeführt, dieselbe wird von einer zweiten Röhre umgeben, welche in dem mit Wasser gefüllten Raume mündet, dadurch die innere Röhre heiss erhält und bewirkt, dass ein aufsteigender Luftstrom entsteht. Die Oeffnung bei *i* gestattet der äusseren Luft Zutritt, man kann dieselbe vorher durch ein mit Chlorcalcium gefülltes, in *i* befestigtes Rohr treten lassen, oder heisse Luft durch ein erhitztes Rohr einleiten oder einblasen. Geeignete Apparate, um in einem erwärmten Luftstrome oder im luftleeren Raume bei beliebiger Temperatur zu trocknen, sind Art. Analyse, organische, Bd. I, S. 845 u. ff., beschrieben.

Fig. 45.

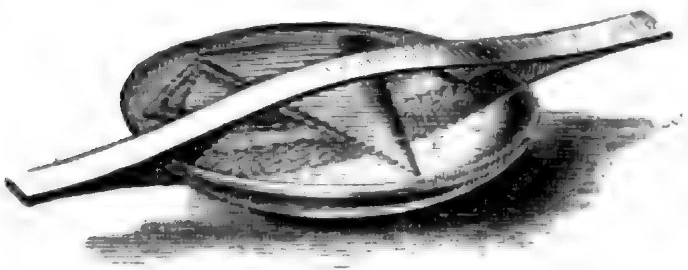


Das Anwenden von Uhrgläsern als Unterlage für die zu trocknenden Substanzen, in den oben beschriebenen Fällen, ist besonders deshalb zu empfehlen, weil man leicht zwei dicht mit den Rändern zusammenschliessende Uhrgläser aussuchen kann, um die in dem einen liegende getrocknete Substanz zum Wägen mit dem zweiten zu bedecken und beide Gläser durch Ueberschieben einer messingenen Klammer, wie Fig. 46 zeigt, zusammenzuhalten. Auf diese Weise kann man den Apparat erkalten lassen und wägen, ohne befürchten zu müssen,

Digitized by Google

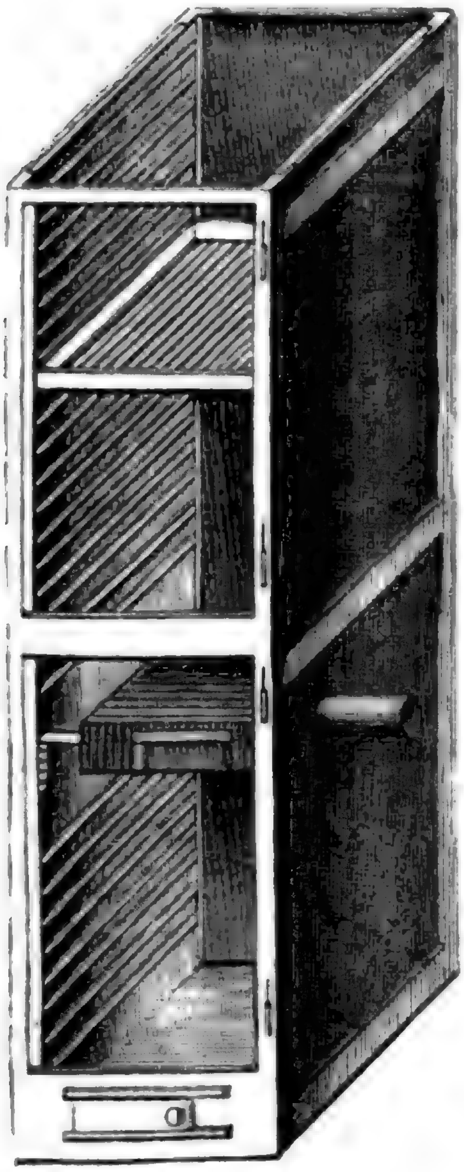
dass die Substanz während dieser Zeit Feuchtigkeit aus der Luft anziehen kann. Die Messingklammer bildet man durch Zusammenlöthen zweier dünner, schmaler hartgeschlagener Messingstreifchen an ihren Enden, oder, indem man einen breiteren Streifen durch zwei parallele nicht ganz bis an die Enden reichende Schnitte so theilt, dass man die Uhrgläser unter den mittelsten und über die beiden seitlichen Streifen schieben kann, wenn man den ersteren in der Mitte etwas nach oben, die beiden anderen etwas nach unten gebogen hat, so dass sie noch gegen die dazwischen gebrachten Uhrgläser federnd wirken. Die Uhrgläser werden nicht leicht so dicht auf einander passen, dass beim Erkalten ein luftverdünnter Raum sich zwischen denselben bilden könnte, aber Luftwechsel, somit die Möglichkeit, dass die Substanzen eine wägbare Menge Feuchtigkeit aufnehmen, findet nicht statt.

Fig. 46.



Zum Trocknen grösserer Mengen von Substanzen, wie z. B. der Kräuter, Blumen und Wurzeln, welche zum Pulvern bestimmt sind, wendet man in den Apotheken zweckmässig den von Mohr angegebenen Trockenschrank [1]) an, Fig. 47. Der Schrank ist an beiden Seiten mit parallelen Leisten versehen, auf welchen sich Hürden schieben lassen, die die zu trocknenden Substanzen aufnehmen. Sie werden folgendermaassen eingerichtet. Aus zwei Zoll hohen Leisten wird ein viereckter Rahmen von passender Grösse gebildet. An der einen Seite wird eine fünfte ähnliche Latte parallel zwei Zoll abstehend eingefügt. Der Rest des Rahmens wird mit starker Leinwand bespannt und diese durch untergenagelte Stäbchen im Abstande von circa ein Zoll am Sacken verhindert. Man schiebt nun die Hürde so in den Schrank, dass einmal der zwischen obiger Latte und dem Rande der Hürde frei gebliebene Raum vorn bei der darüber stehenden Hürde hinten im Schrank zu stehen kommt. Dadurch wird die von unten aufsteigende erwärmte Luft genöthigt, bald vorn und bald hinten aufzusteigen und über und unter der ganzen Hürdenfläche herzustreichen.

Fig. 47.



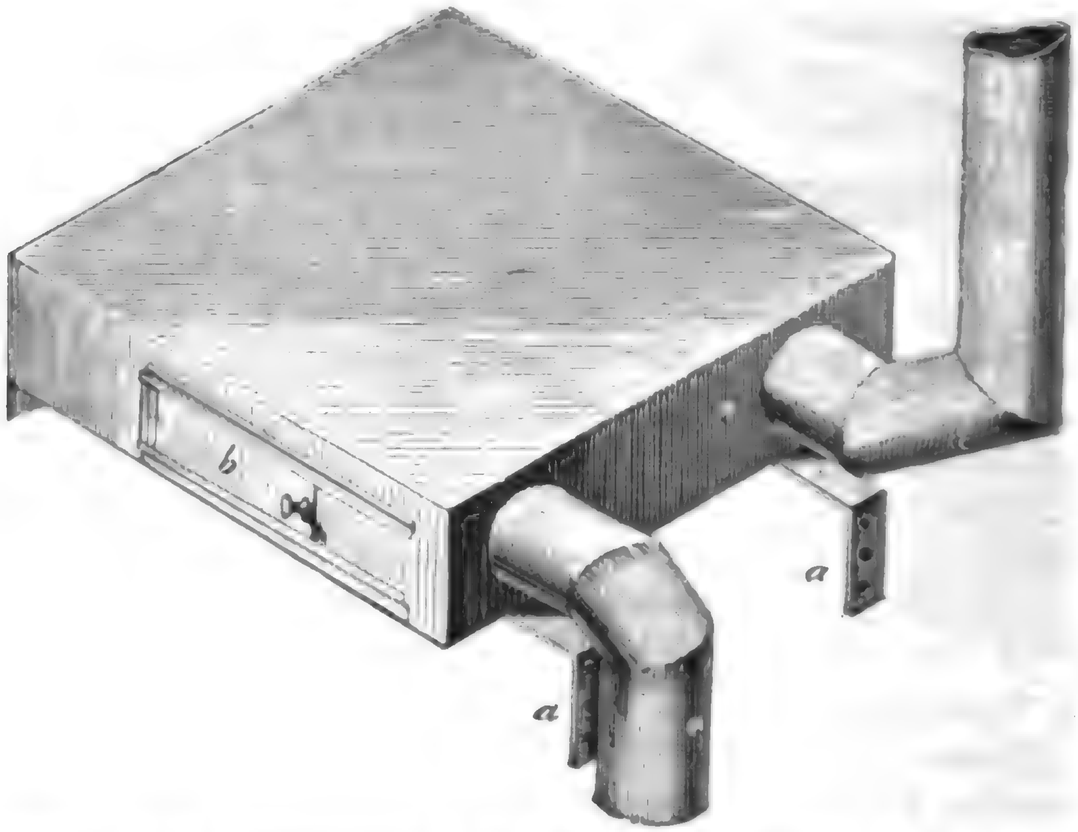
Die Erwärmung der Luft bewirkt man durch die Benutzung des abziehenden Rauches einer stets thätigen Feuerungsanlage, z. B. des Dampfapparates. Man leitet den Rauch durch ein gewöhnliches

[1]) Mohr, Pharm. Techn. 2. Aufl. S. 45 u. ff.

Digitized by Google

blechernes Rauchrohr *c*, Fig. 48, in den aus Schwarzblech angefertigten, unter den Hürden im Schrank aufgestellten Blechkasten und aus

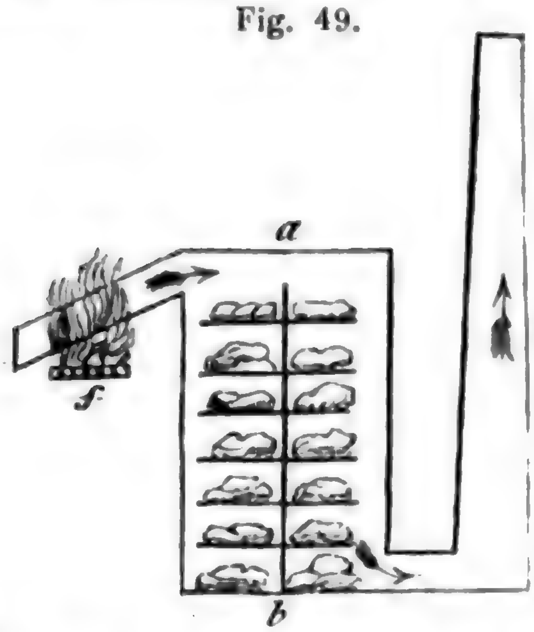
Fig. 48.



diesem durch das Rauchrohr *d* in den Schornstein, die Schieberthür *b* dient zur leichten Reinigung. Wenn der Kasten vor der Benutzung mit Asphaltfirniss gut angestrichen wird, so widersteht er dem Rost sehr lange.

Die in der Technik erforderlichen Trockenstuben sind meist nach dem schematisch, in Fig. 49 versinnlichten Principe eingerichtet. Man lässt erhitzte Luft oben in die Kammer eintreten und durch einen Schornstein unten wegsaugen. Oben stellt man die fast trockenen Substanzen auf, unten die noch sehr feuchten. Die noch möglichst warme und trockene Luft entzieht den schon fast trockenen Stoffen den Rest des Wassers und sättigt sich, ehe sie die Kammer verlässt, auf den unteren Schichten mit Wasserdampf. Die meisten Substanzen erfordern geradezu diesen Weg der Trocknung, da, wenn sie nicht verändert werden sollen, anfangs, so lange sie noch viel Wasser enthalten, nur eine mässige Hitze angewandt werden darf, die kaum ausreichen würde die letzten Wasserantheile zu entfernen.

Fig. 49.



Eine ausserordentlich zweckgemässe Trockenstube, die bei beliebiger Grösse doch kein Hineingehen der Arbeiter erheischt, und die Wärme sehr vollständig unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Steigerung derselben in dem Maasse als die Trocknung fortschreitet, erhält, wird z. B. in allen Fabriken getrockneter Gemüse u. s. w. angewendet. Eine ausführliche Beschreibung derselben hat Pluchart geliefert[1]).

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 11 aus Armengaud's Génie industriele 1854.

Digitized by Google

Inhalt der dritten und vierten Lieferung zum zweiten Bande der zweiten Auflage.

	Seite
Arsenige Säure:	
Weisser Arsenik, Arsenikmehl, Giftmehl, Hüttenrauch, Arsenikblumen, Rattengift, Arsenikblüthe, Arsenoxyd	289
Arsenigsaure Salze	295
Arsenigsaures Ammoniumoxyd	296
Arsenigsaures Antimonoxyd	—
Arsenigsaurer Baryt	297
Arsenigsaures Bleioxyd	—
Arsenigsaures Eisenoxyd	—
Arsenigsaures Eisenoxydul	298
Arsenigsaures Kali:	
1) Neutrales	—
2) Saures Salz	—
3) Basisches Salz	299
Arsenigsaures Jodkalium	—
Arsenigsaurer Kalk	—
Arsenigsaures Kobaltoxydul	300
Arsenigsaures Kupferoxyd:	
1) Neutrales	—
2) Basisches Salz	—
Arsenigsaure Magnesia	—
Arsenigsaures Manganoxydul	301
Arsenigsaures Natron	—
Arsenigsaures Nickeloxydul	—
Arsenigsaures Quecksilberoxyd	—
Arsenigsaures Quecksilberoxydul	—
Arsenigsaures Silberoxyd	—
Arsenigsaurer Strontian	302
Arsenigsaures Zinnoxydul u. Zinnoxyd	—
Arsensäure:	
Arseniksäure	—
Arsensäuretrihydrat	303
Arsensäurebihydrat	—
Arsensäuremonohydrat	—
Wasserfreie Arsensäure, Arsensäureanhydrid	—
Arsensaure Salze	304
Arsensaures Ammoniumoxyd:	
1) Basisches	305
2) Neutrales	—
3) Saures	—
Arsensaurer Baryt:	
1) Basischer	—
2) Neutraler	—
3) Saurer	306
Arsensaures Baryt-Ammoniumoxyd	—
Arsensaures Bleioxyd:	
1) Basisches	306
2) Neutrales	—
Arsensaures Ceroxydul	—
Arsensaures Chromoxyd	—
Arsensaures Eisenoxyd	—
Eisensinter	307
Arsensaures Eisenoxydul	—
Arsensaures Iridiumoxyd	—
Arsensaures Kali:	
1) Basisches	—
2) Neutrales	—
3) Saures	—
Arsensaurer Kalk, neutraler	308
Arsensaures Kalk-Ammoniumoxyd, basisches	—
Arsensaures Kobaltoxyd	—
Arsensaures Kobaltoxydul	—
Arsensaures Kupferoxyd, basisches	309
Arsensaure Magnesia	—
Arsensaures Magnesia-Ammoniumoxyd	—
Arsensaures Magnesia-Kali	310
Arsensaures Manganoxydul	—
Arsensaures Manganoxydul-Ammoniumoxyd	—
Arsensaures Molybdänoxydul	—
Arsensaure Molybdänsäure	—
Arsensaures u. molybdänsaures Ammoniumoxyd	—
Arsensaures Natron:	
1) Basisches	—
2) Neutrales	—
3) Saures	311
Arsensaures Natron-Kali, neutrales	—
Arsensaures Natron mit schwefelsaurem Natron	—
Arsensaures Natron mit Fluornatrium	—
Arsensaures Nickeloxydul, basisches	—
Arsensaures Palladiumoxydul	—
Arsensaures Platinoxyd	312
Arsensaures Quecksilberoxyd	—
Arsensaures Quecksilberoxydul:	
1) Neutrales	—
2) Saures	—
Arsensaures Rhodiumoxyd	—
Arsensaures Silberoxyd, basisches	313
Arsensaurer Strontian	—

Digitized by Google

Fortsetzung des Inhalts der 3. u. 4. Lieferung von Band 2 der 2. Aufl.

Seite

Arsensaure Thonerde . . . 313
Arsensaure Thorerde . . —
Arsensaures Titanoxyd . . —
Arsensaures Uranoxyd . . . —
Arsensaures Uranoxydul . . 314
Arsensaures Vanadiumoxyd . —
Arsensaures Wismuthoxyd . —
Arsensaure Yttererde, neutrale . . . . —
Arsensaures Zinkoxyd . . . —
Arsensaures Zinnoxyd . . . 315
Arsensaures Zinnoxydul . . —
Arsensaure Zirkonerde . . . —
Arsenschwärze . . . . —
Arsenschwefelsäure . . . . . . —
Arsensilber 316
Arsensilberblende, syn. für lichtes Rothgiltigerz (s. erste Aufl. Bd. IV, S. 908).
Arsensinter s. Arseniksinter.
Arsenspiegel . . . . —
Arsensuboxyd . . . . —
Arsensulfide . . . . —
Arsensulfür:
Rothes Schwefelarsen, Realgar, Sandarach, Rubinschwefel, unterarsenigsaures Sulfid, Arsenbisulfuret, hyposulfarsenige Säure . . —
Arsensulfürsalze, Hyposulfarsenite (Berzelius) . . . 317
Ammonium-Arsensulfür, Ammoniumhyposulfarsenit . . —
Barium-Arsensulfür, Bariumhyposulfarsenit . . . . —
Kalium-Arsensulfür, Kaliumhyposulfarsenit . . . . —
Arsensulfid:
Gelbes Schwefelarsen, Rauchgelb, Auripigment, Operment, Arseniges Sulfid (Berzelius), Sulfarsenige Säure, Arsensupersulfür . . . . —
Arsensulfidsalze, Sulfarsenite, Berzelius 320
Ammonium-Arsensulfid, Ammoniumsulfarsenit . . . 321
Barium-Arsensulfid, Bariumsulfarsenit . . . . . . —
Beryllium-Arsensulfid, Berylliumsulfarsenit . . . . . —
Blei-Arsensulfid, Bleisulfarsenit —
Calcium-Arsensulfid, Calciumsulfarsenit . . . . . . —
Cersulfuret-Arsensulfid, Cersulfuretsulfarsenit . . . . —
Chromsesquisulfuret-Arsensulfid, Chromsesquisulfuretsulfarsenit . . . . —
Eisensesquisulfuret-Arsensulfid, Eisensesquisulfuretsulfarsenit 322
Eisensulfuret-Arsensulfid, Eisensulfuretsulfarsenit . . . —
Goldsesquisulfuret-Arsensulfid, Goldsesquisulfuretsulfarsenit 322
Kadmium-Arsensulfid, Kadmiumsulfarsenit . . . . —
Kalium-Arsensulfid, Kaliumsulfarsenit . . . . . . —
Kobalt-Arsensulfid, Kobaltsulfarsenit 323
Lithium-Arsensulfid, Lithiumsulfarsenit . . . . . . —
Magnesium-Arsensulfid, Magnesiumsulfarsenit . . . —
Mangan-Arsensulfid, Mangansulfarsenit . . . . . . —
Molybdän-Arsensulfid, Molybdänsulfarsenit . . . . . —
Natrium-Arsensulfid, Natriumsulfarsenit . . . . . . —
Nickel-Arsensulfid, Nickelsulfarsenit . . . . —
Platinbisulfuret-Arsensulfid, Platinbisulfuretsulfarsenit . —
Quecksilbersulfuret-Arsensulfid, Quecksilbersulfuretsulfarsenit . . . . —
Quecksilbersubsulfuret-Arsensulfid, Quecksilbersubsulfuretsulfarsenit . . . . . —
Silber-Arsensulfid, Silbersulfarsenit 324
Uransesquisulfuret-Arsensulfid, Uransesquisulfuretsulfarsenit —
Wismuth-Arsensulfid, Wismuthsulfarsenit . . . . . —
Zink-Arsensulfid, Zinksulfarsenit . . . . —
Zinnsulfuret-Arsensulfid, Zinnsulfarsenit . . . . . . —
Zinnbisulfid-Arsensulfid, Zinnbisulfuretsulfarsenit . . . —
Zirconium-Arsensulfid, Zirconiumsulfarsenit . . . . —
Arsenpersulfid:
Arsensupersulfid, Sulfarsensäure —
Arsenpersulfidsalze, Sulfarseniate (Berzelius) 325
Ammonium-Arsensupersulfid, Ammoniumsulfarseniat . . —
Barium-Arsenpersulfid, Bariumsulfarseniat 326
Beryllium-Arsenpersulfid, Berylliumsulfarseniat . . . —
Blei-Arsenpersulfid, Bleisulfarseniat . . . . —
Calcium-Arsenpersulfid, Calciumsulfarseniat . . . . —
Cersesquisulfuret-Arsenpersulfid, Cersesquisulfuretsulfarseniat . . . . —
Cersulfuret-Arsenpersulfid, Cersulfuretsulfarseniat . . 327
Eisensesquisulfuret-Arsenpersulfid, Eisensesquisulfuretsulfarseniat . . . . . . —

Digitized by Google

	Seite
Eisensulfuret - Arsenpersulfid, Eisensulfuretsulfarseniat	327
Goldsesquisulfuret - Arsenpersulfid, Goldsesquisulfuretsulfarseniat	—
Kalium-Arsenpersulfid, Kaliumsulfarseniat	—
Kobalt-Arsenpersulfid, Kobaltsulfarseniat	—
Lithium-Arsenpersulfid, Lithiumsulfarseniat	—
Magnesium - Arsenpersulfid, Magnesiumsulfarseniat	328
Mangan-Arsenpersulfid, Mangansulfarseniat	—
Natrium-Arsenpersulfid, Natriumsulfarseniat	—
Natrium - Ammonium - Arsenpersulfid, Natrium - Ammoniumsulfarseniat	329
Natrium-Kalium-Arsenpersulfid, Natrium - Kaliumsulfarseniat	—
Nickel-Arsenpersulfid, Nickelsulfarseniat	—
Platinbisulfuret-Arsenpersulfid, Platinbisulfuretsulfarseniat	—
Quecksilbersulfuret - Arsenpersulfid, Quecksilbersulfuretsulfarseniat	—
Quecksilbersubsulfuret-Arsenpersulfid, Quecksilbersubsulfuretsulfarseniat	330
Silber - Arsenpersulfid, Silbersulfarseniat	—
Uransesquisulfuret - Arsenpersulfid, Uransesquisulfuretsulfarseniat	—
Zink-Arsenpersulfid, Zinksulfarseniat	—
Zirconium-Arsenpersulfid, Zirkonsulfarseniat	—
Arsenwasserstoff	—
Arsenwasserstoffgas	—
Arsenwasserstoff, fester Wasserstoffarsenik	332
Arsid	333
Artanitin	—
Arterienhaut	—
Artischocke	335
Artiyle	—
Artocarpus incisa	—
Arum esculentum	336
Arum maculatum	—
Arundo phragmites	—
Asa dulcis s. Benzoë.	
Asa foetida	—
Asa foetida-Oel	337
Asant, stinkender, s. Asa foetida.	
Asarin, Asaron, Asar, Asarit?, Haselwurzcamphor	340
Asarit	343
Asarumöl	—
Asbest	344

	Seite
Asbolan	344
Asbolin	—
Aschblei	345
Asche organischer Körper	—
Methoden der Einäscherung	349
Methoden der Analyse	353
Methode von Will und Fresenius	—
Methode von Erdmann	355
Methode von H. Rose	—
Methode von Mitscherlich	358
Methode von Wackenroder	—
a. In Wasser löslicher Theil	359
b. In Wasser unlöslicher Theil	—
Methode von Städeler:	
a. Samen-Aschen	360
b. Aschen von Holz, Kräutern u. s. w.	361
Methode von Wittstein	—
Asche, vulcanische	363
Aschen, metallische	365
Aschenbad	—
Aschenzieher	—
Asclepiadin, Asclepin	—
Asclepion	—
Asparagin, Spargelstoff, Asparamid, Althäin	366
Chlorwasserstoff-Asparagin	371
Oxalsaures Asparagin	—
Salpetersaures Asparagin	—
Schwefelsaures Asparagin	—
Asparagin-Bleioxyd	372
Asparagin-Kadmiumoxyd	—
Asparagin-Kali	—
Asparagin-Kalk	—
Asparagin-Kupferoxyd	—
Asparagin-Quecksilberchlorid	—
Asparagin-Quecksilberoxyd	373
Asparagin-Silberoxyd	—
Asparagin mit salpetersaurem Silberoxyd	—
Asparagin-Zinkoxyd	—
Asparaginsäure, Asparagsäure, Asparaminsäure, Asparamsäure, Aspartsäure	—
Chlorwasserstoff - Asparaginsäure	377
Salpetersaure Asparaginsäure	378
Schwefelsaure Asparinginsäure	—
Asparaginsaure Salze	—
Asparaginsaures Ammoniumoxyd	—
Asparaginsaurer Baryt	—
Asparaginsaures Bleioxyd	379
Asparaginsaures und salpetersaures Bleioxyd	—
Asparaginsaures Eisenoxyd	—
Asparaginsaures Kali	—
Asparaginsaurer Kalk:	
Neutrales Salz	380
Basisches Kalksalz	—

Digitized by Google

Fortsetzung des Inhalts der 3. u. 4. Lieferung von Band 2 der 2. Aufl.

	Seite
Asparaginsaures Kupferoxyd:	
Neutrales Salz	380
Basisch-asparaginsaures Kupferoxyd	—
Asparaginsaure Magnesia:	
Neutrales Salz	—
Basisches Magnesiasalz	—
Asparaginsaures Natron, neutrales Salz	—
Asparaginsaures Nickeloxydul	381
Asparaginsaures Quecksilberoxyd, basisches	—
Asparaginsaures Quecksilberoxydul	—
Asparaginsaures Silberoxyd:	
Neutrales Salz	—
Basisches Silbersalz	—
Asparaginsaures Zinkoxyd	—
Die Zusammensetzung des Asparagins und der Asparaginsäure	382
Asparaginsaure Salze s. Asparaginsäure S. 378.	
Asparamid, syn. Asparagin.	
Asparamidsäure, syn. Asparaginsäure.	
Asparagolith	385
Asparagus officinalis	—
Aspartsäure s. Asparaginsäure.	
Aspasiolith	386
Aspertannsäure	—
Asperula odorata	387
Asphalt	—
Asphalt, künstlicher	391
Asphalten, Asphalt, erdiger, Asphalterde, Asphaltöl s. Asphalt.	
Asphodelus	392
Aspirator	—
Assacou oder Ussacu	397
Assamar	398
Aster tripolium	399
Astrakamit	—
Astralit	400
Astrapyalith	
Astrophyllit	—
Atakamit	—
Athamanta Oreoselinum	401
Athamantin	—
Athanor s. Acanor.	
Athar	404
Atheriastit	—
Athmen der Pflanzen	405
Athmen der Thiere	406
Atlaserz, syn. mit faserigem Malachit.	
Atlasstein, Atlasspath	412
Atmerythrin	—
Atmidoskop	—
Atmosphäre, Atmosphärische Luft	—
I. Physikalische Eigenschaften der Atmosphäre:	
1. Die Schwere und die Gestalt der Atmosphäre	—
2. Die Temperatur der Atmosphäre	416
3. Bewegungen in der Atmosphäre	419
4. Die Aenderungen des atmosphärischen Druckes	420
5. Verhältniss der Atmosphäre zum Lichte	424
II. Chemische Beschaffenheit der Atmosphäre:	
Bestandtheile	426
Quantitative Zusammensetzung	431
Sauerstoff	—
Stickstoff	440
Wasser	—
Kohlensäure	442
Ammoniak	447
Jod	449
Kohlenwasserstoff (?)	—
Zusammensetzung der Luft	450
In Wasser gelöste Luft	452
Von dem Erdboden absorbirte Luft	453
Atome	461
Atomgewichte	463
Atomgewichtsbestimmungen der Grundstoffe:	
Aluminium	471
Antimon	—
Arsen	473
Barium	—
Beryllium	475
Blei	—
Boron	476
Brom	—
Calcium	477
Chlor	479
1) Bestimmung des Sauerstoffgehalts des chlorsauren Kalis	—
2) Bestimmung des Atomgewichts des Chlorsilbers	480
3) Bestimmung des Chlorsilbers aus 100 Thln. Silber	—
Cer	481
Chrom	—
Didym	483
Eisen	484
Erbium	485
Fluor	—
Gold	486
Jod	—
Iridium	487
Kadmium	—
Kalium s. bei Chlor.	
Kobalt	488
Kohlenstoff	—
Kupfer	490
Lanthan	—
Lithium	—
Magnesium	491
Mangan	492
Molybdän	493
Natrium	494
Nickel	495
Niobium	—

Digitized by Google

Es ist eine lange liegende Kammer von nur wenigen Fussen Höhe, mässiger Breite, aber grosser Länge. Die Luft wird vermittelst eines Ventilators durch eiserne Röhren getrieben, welche im Feuer liegen. Es ist sehr zweckmässig, in die Röhren einzelne Stücke alter zerbrochener Röhren einzulegen, so dass die Luft sich daran bricht, weil sie sonst nur unvollkommen die Wärme aufnimmt, oder die Röhren beträchtlich länger sein müssen. Ein Heizapparat, mit dem selbst bei heftigem Rothglühen der Röhren das erforderliche Luftquantum nicht genügend erhitzt werden konnte, wurde durch diese kleine Abänderung sofort brauchbar. Das Eintreiben der Luft mit dem Ventilator statt des früher üblichen Saugens, ist ebenfalls als viel zweckmässiger befunden worden. Wenn man die Luft aussaugt, so dringt durch jede Oeffnung oder Undichtheit des Apparates kalte Luft zu, während beim Eintreiben das, namentlich am Ende der Trockenstuben unvermeidlich erforderlich werdende Oeffnen von Einsetzthüren u. s. w., weder kalte Luft eindringen lässt, noch den Zug schwächt, wodurch die Luft in dem Röhrensystem eine zu hohe Temperatur annehmen und die vordersten Substanzen verderben könnte. Man macht die Trockenstube so lang, dass die hinten mit feuchter Substanz eingeschobenen Hürden, welche auf einem Tuche ohne Ende oder auf blossen Rollen laufen, lange genug in der Kammer verweilen, um den Inhalt am vorderen Ende getrocknet herausnehmen zu können, wenn die Arbeiter, sobald sie eine Hürde gefüllt haben, dieselben hinten einschieben, wodurch am vorderen Ende die Hürde mit getrockneter Substanz aus der Kammer herausgeschoben wird.

Das Trocknen von Zeugen, Papier u. s. w. findet meist dadurch statt, dass man die Stoffe über mit Dampf geheizte Walzen führt.

Näher die einzelnen in den verschiedenen Fabrikationen verwendeten Trockenapparate zu beschreiben, ist hier nicht Raum. *V.*

Auswittern, Ausblühen, Efflorësciren, Efflorescere. So bezeichnet man die Erscheinung, wenn feste Körper sich mit einem lockeren krystallinischen, meist weissen Salzanflug bedecken. Solche Auswitterung oder Efflorescenz zeigt sich z. B. bei salpeterhaltender Erde, wo salpetersaures Kali auswittert, an Mauern, wo oft schwefelsaures oder kohlensaures Natron, oder auf Alaunschiefer, Schwefelkies und anderen Erzen, wo Alaun, Eisenvitriol und verschiedene Metallsalze auswittern. Diese Salze waren hier entweder schon fertig gebildet, oder sie entstanden durch die gegenseitige Einwirkung verschiedener Gemengtheile der Gesteine, zum Theil erst bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit. Die Auswitterung besteht zunächst aber immer darin, dass das Salz aus seiner durch Capillarität auf die Oberfläche des festen Körpers gestiegenen Auflösung durch Verdunsten auskrystallisirt.

Als Auswittern oder gewöhnlich Efflorësciren bezeichnet man namentlich die Erscheinung beim Verdunsten oder langsamen Verdampfen mancher Salzlösungen, bei welchen das feste Salz sich am Rande des Gefässes oberhalb der Flüssigkeit in dendritischen Krystallen abscheidet; indem die Lösung dann in diesen Dendriten durch Capillarität in die Höhe steigt und weiter verdampft, wachsen diese Efflorescenzen, und bedecken nicht nur die innere Seite der Gefässe bis zum oberen Rande, sondern absteigend bald auch die äussere Seite, dann

Digitized by Google

den Tisch u. s. w. Dieses Fortkriechen der Salze durch Effloresciren zeigt sich bei Salmiak, bei verschiedenen Ammoniaksalzen u. a. m., es lässt sich einigermaassen durch starkes Fetten des Randes der Gefässe vermeiden, besser durch rasches Sieden der Lösungen, oder rasches Verdampfen durch Erhitzen von oben. *Fe.*

Ausziehen. Darunter sind die verschiedenen Methoden verstanden, die wir anwenden, um festen Körpern, namentlich Pflanzenstoffen, durch Auflösungsmittel ihre löslichen Bestandtheile zu entziehen, hauptsächlich durch Wasser, Alkohol oder Aether, seltener mittelst flüchtiger oder fetter Oele; bei der ausgedehnteren Fabrication derselben werden später wohl auch Chloroform, Schwefelkohlenstoff, und das als Benzol im Handel befindliche leichte Steinkohlentheeröl häufiger verwendet werden. Diese Auflösungsmittel können nun kalt oder warm angewendet werden (s. auch Abkochen, Aufgiessen und Extrahiren). *Fe.*

Automolith syn. mit Gahnit.

Avanturin, Aventurin. Eine Varietät des Quarzes. Das Eigenthümliche desselben ist, dass er angeschliffen auf unzähligen Punkten einen starken Lichtreflex zeigt, welcher theils von eingemengten zarten Glimmerschuppen, theils von feinen Rissen und Sprüngen herrührt. Er ist theils röthlichbraun, theils gelblich und nur an den Kanten durchscheinend. Man findet ihn gewöhnlich in abgerollten Stücken in Spanien, Sibirien etc. Er wird als Schmuckstein verarbeitet, aber häufig durch Glasfluss nachgeahmt, welcher den natürlich vorkommenden an Schönheit der Lichterscheinung meist übertrifft.

Avanturinfeldspath s. Oligoklas (1ste Aufl. Bd. V, S. 673).

Avanturinglas, Aventuringlas (auch Goldfluss genannt) zeigt auf geschliffenen und polirten Flächen eine ähnliche Erscheinung, wie der natürlich vorkommende Avanturin, trotz ganz verschiedener chemischer Zusammensetzung. Dem Anscheine nach liegen kleine, das Licht stark reflectirende Flitter in einer hellbräunlichen Glasmasse. Dieses Glas wurde früher sehr hoch geschätzt und zu Zier- und Schmuckgegenständen der verschiedensten Art verarbeitet. — Seine Darstellung war lange ein Geheimniss der Glasfabriken in Murano bei Venedig, doch zeigte sich bei Industrie-Ausstellungen der neuesten Zeit, dass es jetzt auch in den Glasfabriken anderer Länder dargestellt wird. — Ueber die Natur der Flimmer in diesem Glase sind verschiedene Ansichten aufgestellt worden. Uebergeht man die willkürlich geäusserten Meinungen, wonach sie bald Glimmerblättchen, bald Goldblättchen (Goldfluss) sein sollten, so findet man, dass J. G. Gahn (1807) zuerst durch nähere Untersuchungen zeigte, dass dieselben regelmässige Krystalle seien, die sich bei dem Erkalten der geschmolzenen Masse ausgeschieden haben müssten [1]). Man sieht nämlich bei Betrachtung eines Stückchens Avanturin unter dem Mikroskope bei nur mässiger Vergrösserung, dass jedes Flimmerchen ein regelmässiger glänzender Krystall ist. Sie er-

---

[1]) Wöhler, Analyse des Avanturinglases. Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XLV. S. 135.

Digitized by Google

scheinen als dünne Segmente regulärer Octaëder und sind undurchsichtig. Die mit verschiedenen Glasmassen angestellten Analysen ergaben sämmtlich einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Kupfer.

Analysen des Avanturinglases:

	Schnedermann und Wöhler	Péligot	Kersten
Kali . . .	2,1	5,5	5,3
Natron . .	8,2	7,1	7,0
Kalk . . .	8,0	8,9	9,0
Magnesia . .	4,5	—	—
Eisenoxyd .	6,5	(FeO) 3,5	3,4
Thonerde .	—	Spuren	—
Kieselerde .	65,2	67,7	67,3
Phosphorsäure	1,5	—	—
Kupfer . .	3,0	3,9	4,0
Zinn . . .	Spuren	2,3	2,3
Blei . . .	—	1,1	1,0

Péligot und Kersten hatten offenbar Glas von gleicher Zusammensetzung; die Zusammensetzung des von Schnedermann und Wöhler untersuchten Glases war hievon wesentlich abweichend. Das eine war zinn- und bleihaltig, das andere frei von diesen Metallen und enthielt dafür eine beträchtliche Menge Bittererde und etwas Phosphorsäure. Der Kupfergehalt beträgt bei allen dreien zwischen 3 und 4 Procent und der Eisengehalt nahezu eben soviel.

Aus dem Ergebnisse der Analyse und der mikroskopischen Betrachtungen hat man Schlüsse auf die Natur und Darstellung des Avanturinglases gemacht. Man nahm an, dass die undurchsichtigen Krystalle im Avanturin aus metallischem Kupfer bestehen, das sich aus dem schmelzenden kupferoxydhaltigen Glase durch Zusatz einer reducirenden Materie krystallisirt ausgeschieden hat. — Auf dieser Ansicht beruhen auch die meisten synthetischen Versuche, welche in Deutschland und Frankreich angestellt wurden, jedoch ohne Erfolg. Clemandot und Fremy [1]) erhielten eine trübe, jedoch mit octaëdrischen Krystallflimmern erfüllte Glasmasse, in dem sie 300 Thle. zerstossenes Glas, 40 Thle. Kupferfeile und 80 Thle. Eisenfeile 12 Stunden lang unter öfterem Umrühren zusammenschmelzen und nachher langsam erkalten liessen. Die Theorie, welche das Kupfer in metallischem Zustande annimmt, lässt zwei wesentliche Thatsachen unerklärt: 1) dass man beim Schleifen und Poliren des Avanturinglases, wo die Krystalle nach allen Richtungen durchschnitten werden müssten, auf der polirten Fläche nie — selbst mit keinem Mikroskope — den eigenthümlichen rothen Metallglanz des regulinischen Kupfers wahrnimmt; und 2) dass das Glas von der bedeutenden Menge Eisenoxydul, welche es enthält, nicht grün gefärbt erscheint. Der Bedeutung des nach allen Analysen beträchtlichen Eisengehaltes des Avanturinglases kann bei der Annahme, dass die Krystalle regulinisches Kupfer in einer bräunlichen Glasmasse seien, keine Rechnung getragen werden; denn sowohl Eisenoxydul als auch Eisenoxyd in einer Glasmasse aufgelöst, giebt immer tiefgrüne Gläser.

Pettenkofer hat, auf seine Erfahrungen und Beobachtungen bei Darstellung des Hämatinonglases (Porporino) gestützt, eine andere

---

[1]) Compt. rend. T. XXII, p. 339.

Digitized by Google

Ansicht aufgestellt [1]). Er nimmt die krystallinischen Flimmer im Avanturinglase als grössere Krystalle jener kieselsauren Kupferoxydulverbindung, welche dem Hämatinon die hochrothe Farbe ertheilt, an, welche in eine von Eisenoxydul grün gefärbte Glasmasse eingebettet sind. Roth und Grün sind complementäre Farben, die einander aufheben. Denkt man sich rothe Krystalle in einer grünen Glasmasse, so kann das Glas weder grün noch roth erscheinen; es entsteht bei Mischung dieser Farben in der Regel ein unbestimmter bräunlicher Ton, der je nach Menge und Natur der farbigen Beimischungen in verschiedenen Abstufungen auftritt. In der That, nimmt man ein grünes Glas und bedeckt damit einen rothen Körper (z. B. rothes Siegellack), so erblickt man eine braune Farbe, welche ganz die des Avanturinglases, nur intensiver ist. Das Eisenoxydul ist zur Darstellung des Avanturinglases daher ebenso unentbehrlich und wesentlich, wie das Kupferoxydul, denn die Erscheinung ist so zu sagen die diagonale Wirkung der optischen Eigenschaften beider. Man erhält stets Avanturin, wenn man in 100 Thln. einer nicht zu strengflüssigen Glasmasse 8 bis 10 Thle. eines Gemenges von gleichen Theilen Kupferoxydul und Eisenoxydul auflöst und nach vollständiger Lösung die grünschwarze Glasmasse unter Umständen abkühlen lässt, welche der Entstehung von Krystallen günstig sind. Diese Umstände sind die nämlichen, welche der sogenanten Entglasung günstig sind, und längeres Schmelzen und sehr langsames allmäliges Uebergehen aus dem erweichten in den erstarrten Zustand nehmen darunter die erste Stelle ein. Auf diese Weise wird sich eine krystallinische rothe Kupferoxydulverbindung ausscheiden und das Eisenoxydul mit grüner Farbe gelöst bleiben. Pettenkofer hat, auf diese Ansichten gestützt, aus Hämatinon durch Zusatz von Eisen Avanturinglas hergestellt (vergl. Astralit S. 400). *Pt.*

Avanturinglasur. So nannte Wöhler [2]) eine von ihm erfundene Glasur auf Porzellan, zu welcher er folgende Vorschrift gab: 31 Thle. Kaolin von Halle, 43 Quarzsand, 14 Gyps, 12 Porzellanscherben, sämmtlich fein gemahlen und geschlämmt und gemengt, werden mit 300 Thln. Wasser angerührt und dem so entstehenden Glasurbrei nach einander die Lösungen von 19 Thln. zweifach chromsauren Kali, 47 Bleizucker, 100 Eisenvitriol und so viel Ammoniakflüssigkeit zugesetzt, als nöthig ist, um das Eisen vollständig zu fällen. Nach dem Auswaschen der Kali- und Ammoniaksalze durch mehrmaliges Decantiren ist die Glasurmasse fertig und wird auf die gewöhnliche Weise durch Eintauchen der verglühten Waare aufgetragen und im Porzellanofen eingebrannt. Nach dem Erkalten zeigt die bräunliche Grundmasse krystallinische, goldglänzende (unter dem Mikroskope und im durchfallenden Lichte grüne durchsichtige) Blättchen, welche Wächter für Chromoxyd oder Chromoxyd-Eisenoxyd hält. *Pt.*

Avenin. Von Johnston in dem Hafer in geringer Menge aufgefundene, von Norton [3]) näher untersuchte, dem Legumin ähnliche Substanz. Man erhält dieselbe, indem man die zerkleinerten Samen

---

[1]) Abhandlungen der naturwissenschaftlich technischen Commission bei der Akademie der Wissenschaften in München, Bd. I, S. 123 — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 57. — [3]) Sillim. Americ. Journ. [2.] T. V, p. 22; Pharm. Centralbl. 1847, S. 466 u. 1848, S. 240; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1848, S. 844.

Digitized by Google

mit viel Wasser anrührt, 12 bis 16 Stunden an einem kühlen Orte digerirt, dann die Flüssigkeit durch Leinen seiht, mehrmals durch Papier filtrirt und durch einige Tropfen Essigsäure fällt. Den abgewaschenen Niederschlag löst man in möglichst verdünntem Ammoniak bei 50° bis 60° C., filtrirt, fällt wieder durch Essigsäure und befreit den Niederschlag von allen darin löslichen Bestandtheilen vollständig durch Waschen mit Alkohol und Aether, welche eine weissliche, wie Fett verbrennende Substanz aufnehmen. Das Avenin ist stets gelb gefärbt, in Wasser löslich, durch Kochen nicht coagulirbar. Bei längerem Sieden an der Luft scheidet es sich erst nach dem Erkalten in geringer Menge aus. Dadurch, dass es erst beim Erkalten niederfällt und dass es durch verdünnte Salzsäure und Essigsäure nur allmälig, nicht sogleich gefällt wird, unterscheidet das Avenin sich von dem ganz verwandten Legumin der Erbsen und Mandeln. Mit einer 1 Proc. Kali enthaltenden Lauge eine Stunde lang erwärmt, dann durch Essigsäure gefällt, besitzt die Lösung des Niederschlages in Kali nicht mehr die Eigenschaft, Bleisalze zu schwärzen. Norton fand in dem möglichst gereinigten Avenin nach Abzug des Aschengehaltes, wovon er es nicht ganz hatte befreien können, 53,27 bis 51,82 Kohlenstoff, 6,94 bis 6,85 Wasserstoff, 16,81 bis 16,39 Stickstoff, 24,16 bis 22,82 Sauerstoff, 0,595 bis 1,11 Schwefel und 0,81 bis 1,0 Phosphor. Die vergleichende Untersuchung des Avenins und des Legumins aus Erbsen und Mandeln giebt ein wenig deutliches Bild von der Verschiedenheit dieser Substanzen, da die einzelnen Resultate jedes der Körper schlecht unter einander stimmen. *(V.) Fe.*

Avignonkörner (*grains d'Avignon, french berries*) s. Gelbbeeren.

Avivage, Aviviren oder Schönen s. Rothfärberei, 1ste Aufl. Bd. VI, S. 905.

Axe (*ἄξων, axis*) bezeichnet ursprünglich eine Vorrichtung zur Fortbewegung (Wagenaxe). Dasselbe Wort wurde sodann als Bezeichnung für die Linie gebraucht, welche bei einer drehenden Bewegung allein in Ruhe bleibt, z. B. die Erdaxe. Endlich erhielt das Wort Axe die Bedeutung einer Linie, auf welche die Lage geometrischer Objecte (Coordinatenaxe) oder die räumliche Vertheilung von Masse (Axe der statischen Momente, der Trägheitsmomente etc.) bezogen gedacht wird, oder in Beziehung auf welche die äussere Begrenzung eines Körpers (bezügliche Krystallaxe, vergl. den Art. Krystallographie) oder gewisse physikalische Eigenschaften desselben eine symmetrische Anordnung besitzen (Elasticitätsaxe vergl. Elasticität; thermische Axe vergl. Wärme und Wärmeleitung; optische Axe vergl. Licht; magnetische Axe vergl. Magnetismus). *Zr.*

Axinit (von *ἀξίνη*, Beil, Axt, wegen der meist beilförmigen Zuschärfung der Seitenkanten seiner Krystalle), Thumit oder Thumerstein (nach einem seiner Fundorte, Thum in Sachsen), Afterschörl, ist ein borsäurehaltiges Silicat von der Formel $3\,RO \,.\, 2\,(SiO_3, BO_3) + 2\,(R_2O_3 \,.\, [SiO_3, BO_3])$, worin $RO = CaO$ und MgO; $R_2O_3 = Al_2O_3$, Fe_2O_3 und Mn_2O_3. Ausgezeichnet durch seine triklinoëdrischen, schön nelkenbraunen bis rauchgrauen, mitunter auch pflaumenblauen, glasglänzenden, weiss durchsichtigen Krystalle, die einen sehr

Digitized by Google

entschiedenen Trichroismus zeigen. Härter als Orthoklas, fast Quarzhärte. Specif. Gewicht = 3,0 bis 3,3. Vor dem Löthrohre beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali und Flussspath die Borsäure-Reaction gebend. Durch Salzsäure, wenn ungeglüht, nicht aufschliessbar, wohl aber nach der Schmelzung. An verschiedenen Fundorten in Frankreich (Dauphinée), England, Norwegen (Kongsberg), Sachsen, im Harz und in den Alpen. *Th. S.*

Azadirin. Nach Piddington's [1]) unvollständiger Angabe findet sich in *Melia Azadirachta*, einem ostindischen Baum, ein bitterschmeckender Stoff, seiner Behauptung nach ein Alkaloid, welches als Surrogat für Chinin dienen könne.

Nach Angaben über *Azadirachta indica* von O'Shaugnessy [2]) sind sämmtliche Theile des Baumes sehr bitter; das Blatt ist bitter und ekelerregend; die Rinde ist vorzugsweise bitter, dabei etwas zusammenziehend, sie ist in Bombay mit Erfolg statt China gebraucht; aus der reifen Fruchtschale wird ein sehr bitteres, wurmwidriges, fettes Oel erhalten, welches auch äusserlich zu Einreibungen gebraucht wird. *Fe.*

Azelaïnsäure, *Acide azélaïque.* Nach Laurent [3]) ein eigenthümliches Oxydationsproduct der Oelsäure durch Salpetersäure; die Säure ist, nach ihm, $HO . C_{10}H_8O_4$. Bromeis [4]) konnte die Azelaïnsäure nicht neben der Korksäure unter den Oxydationsproducten der Oelsäure finden, er nimmt daher an, dass Azelaïnsäure identisch sei mit Korksäure ($2 HO . C_{16}H_{12}O_6$), wenigstens haben beide Säuren fast die gleiche procentische Zusammensetzung, und stimmen auch in den meisten Eigenschaften überein; die Azelaïnsäure ist jedoch, nach Laurent, leichter schmelzbar und leichter löslich in Aether als die Korksäure, und hat überdies auch ein verschiedenes Atomgewicht: auf 1 Aeq. Silberoxyd kommen, nach Laurent, 96,2 Azelaïnsäure, aber nur 78 Korksäure; da er aber nur sehr geringe Mengen Säure erhielt, so sind die Resultate nicht so maassgebend, und es muss eine weitere Untersuchung erst entscheiden, ob diese Säure eigenthümlich ist oder unreine Korksäure.

Zur Darstellung der Azelaïnsäure wird die durch Abdampfen der Lösung von Oelsäure in Salpetersäure erhaltene Krystallmasse, welche Azelaïnsäure und Korksäure gemengt mit einem eigenthümlichen Oel enthält, mit Aether behandelt; die beim Verdampfen der ätherischen Lösung zuletzt bleibende Mutterlauge enthält die Azelaïnsäure gemengt mit wenig Korksäure.

Die Azelaïnsäure ist weiss und zeigt alle Eigenschaften der Korksäure (s. d.), nur ist sie leichter löslich in Aether, und leichter schmelzbar (ihr Schmelzpunkt scheint aber nicht genauer bestimmt zu sein); die geschmolzene Säure ist auf dem Bruch matt, und lässt kaum krystallinische Spuren erkennen.

Die azelaïnsauren Salze sind den korksauren Salzen sehr ähnlich; das azelaïnsaure Ammoniumoxyd fällt die Salze von Blei, Quecksilber und Silber weiss; es fällt die Lösungen von Chlorbarium, Chlorstrontium und Chlormagnesium auch nicht auf Zusatz von Alkohol (Unterschied

---

[1]) Geiger's Mag. Bd. XIX, S. 50. — [2]) Pharm. Centralbl. 1844, S. 365.
[3]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. LXVI, p. 154.
[4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 103.

Digitized by Google

von Korksäure), dagegen fällt es die concentrirte Lösung von Chlorcalcium. *Fe.*

Azobenzid, Azobenzol, Stickstoffbenzid, ein Zersetzungsproduct des Nitrobenzols durch Einwirkung von Kalihydrat entstehend, entweder direct aus demselben darstellbar, oder durch Destillation des in gleicher Weise aus dem Nitrobenzol gebildeten Azoxybenzids (s. Benzol, Abkömmlinge). *Fe.*

Azobenzil s. Benzil.

Azobenzoïd. Von Laurent unter den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf rohes Bittermandelöl gefunden (s. Bittermandelöl, Verwandlungen durch Ammoniak).

Azobenzoidin. Von Laurent entdeckt. Es entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf rohes Bittermandelöl (s. Bittermandelöl, Verwandlungen durch Ammoniak).

Azobenzoilid. Eine von Laurent entdeckte, durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzoylwasserstoff entstehende Verbindung (s. Benzoylwasserstoff, Verwandlungen durch Ammoniak).

Azobenzoilinwasserstoff nennt Laurent einen durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzoylwasserstoff entstehenden Körper, den er später als eine Basis erkannt und mit Amarin bezeichnet hat (s. unter Benzoylwasserstoff, Abkömmlinge).

Azobenzol, syn. mit Azobenzid.

Azobenzoyl. Von Laurent so genannt. Ein Product der Einwirkung von Ammoniak auf rohes Bittermandelöl, s. Bittermandelöl, Verwandlungen durch Ammoniak.

Azobenzoylschwefelwasserstoff. Ein von Laurent entdecktes Product der Einwirkung von Schwefelammonium auf rohes Bittermandelöl (s. Bittermandelöl, Verwandlungen durch Schwefelammonium).

Azocinnamylhydrür, ein von Laurent aus Cinnamylhydrür durch Einwirkung von Ammoniak erhaltenes Zersetzungsproduct (s. Cinnamylwasserstoff, Verwandlungen).

Azocodeïn, eine von Anderson durch Zersetzung des Nitrocodeïns mittelst Schwefelammonium dargestellte organische Base (s. unter Codeïn).

Azodifune nennt Gmelin das Azobenzid.

Azoerythrin s. Orseille.

Azoleïnsäure, syn. mit Oenanthylsäure (s. d. Art. 1ste Aufl. Bd. V, S. 664).

Azolithofellinsäure s. Lithofellinsäure.

Azolitmin s. Lackmus, 1ste Aufl. Bd. IV, S. 754.

Azomarsäure s. Pimarinsäure.

Digitized by

Azophenylamin von Zinin, ein Zersetzungsproduct des Nitranilins mittelst Schwefelammonium (s. Bd. I, S. 1035).

Azophenylamin von Gottlieb, richtiger Nitrazophenylamin, ein Zersetzungsproduct des Binitranilins durch Schwefelammonium (s. Bd. I, S. 1038).

Azorit, ein in einem trachytischen Gesteine der Azorischen Inseln vorkommendes Mineral, kleine grünlich oder gelblich weisse Pyramiden bildend; nach Hayes im Wesentlichen tantalsaurer (?) Kalk. Hiernach würde der Azorit dem Perowskit (s. d.), titansaurer Kalk, an die Seite zu stellen sein. *Th. S.*

Azosulfure de Benzen, Benzenazosulfür syn. mit Sulfazobenzoylwasserstoff oder Thiobenzaldin (s. Benzoylwasserstoff, Verwandlungen durch Schwefelammonium).

Azot (von ζωή, Leben, mit dem α privativum), der von Lavoisier dem Stickstoff gegebene Name.

Azotan, ein wenig gebräuchlicher Name für Chlorstickstoff.

Azoth, auch Azoc und Azot, mystische, in den alchemistischen Schriften vorkommende Namen für eine hypothetische Substanz, welche auch Merkur der Weisen (hier nicht Quecksilber) hiess, und welche als höchste Potenz den Stein der Weisen gab.

Azotüre, eigentlich eine allgemeine Bezeichnung für Stickstoffverbindungen, nennt Gerhardt [1]) überhaupt die Amide, Verbindungen, die zu dem Typus Ammoniak gehören; so ist das Acetamid als Acetylazotür, oder auch als Acetylazotür mit Wasserstoffazotür bezeichnet, die Aethylamine sind Aethylazotüre u. s. w. Gerhardt und Chiozza [2]) bezeichnen dagegen als Azotüre die tertiären Amide (s. Bd. I, S. 696), Verbindungen, in welchen alle drei Aequivalente des Wasserstoffs im Ammoniak durch sauerstoffhaltende Radicale ersetzt sind; und als Diazotüre bezeichnen sie dann die tertiären Diamide (s. d. Bd. I, S. 700). *Fe.*

Azoxybenzid nennt Zinin ein beim Behandeln von Nitrobenzol mit weingeistiger Kalilösung entstehendes Product, weil es der empirischen Zusammensetzung nach als ein Oxyd des Azobenzids angesehen werden kann (s. unter Benzol). *Fe.*

Azoxydifune nennt L. Gmelin das Azoxybenzid.

Azulminsäure, Azulmsäure, Azulmin, Stickkohlenstoff. Mit diesem Namen hat man Zersetzungsproducte der Blausäure und des Cyans bezeichnet, welche äusserlich mit den Huminsubstanzen Aehnlichkeiten haben, aber Azot enthalten (daher der Name „Azulmin"). Schon Proust, nach ihm Ittner und Andere hatten bemerkt, dass bei Zersetzung der Blausäure und des Cyans sich ein brauner

---

[1]) Traité de chim. org. Paris 1856, T. IV, p. 735. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXVIII, p. 457; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 106; Pharm. Centralbl. 1854, S. 306; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 472.

Digitized by Google

Körper absetzt; dieses Product ist später von Johnston[1]), von Boullay[2]), Delbrück[3]), von Pelouze und Richardson[4]) und von Thaulow[5]) untersucht, dabei sind jedoch abweichende und zum Theil sich widersprechende Resultate erhalten, wohl deshalb, weil sich hier unter ähnlichen Umständen mehrere ähnliche, aber nicht identische Körper neben einander bilden, so dass meistens ein Gemenge nahe stehender Substanzen untersucht ward. Die sogenannte Azulminsäure ist daher noch immer sehr unvollständig bekannt. Das Product ist früher auch für Paracyan gehalten, es unterscheidet sich von diesem wohl schon durch seinen Gehalt an Wasserstoff und wahrscheinlich auch an Sauerstoff, doch sind die Angaben über seine Zusammensetzung durchaus verschieden; Boullay giebt für die durch Auflösen in Kali und Fällen mit Säure gereinigte Substanz die Formel C_5N_2H; nach Johnston ist die aus Cyan dargestellte Substanz $= C_2NH_4$, das Zersetzungsproduct der Blausäure aber $C_3N_2H + 2HO$; Pelouze und Richardson geben der Substanz die Formel $C_8N_4H_4O_4$, das sind die Elemente von Cyan und Wasser. Die Azulminsäure bildet sich bei Einwirkung von Cyan oder Cyanwasserstoff auf Wasser oder Weingeist, schon bei Abwesenheit schneller aber bei Gegenwart von Alkali; an ihrer Bildung nehmen wahrscheinlich die Elemente des Cyans und des Wassers Theil; über die Art der Bildung lässt sich begreiflich bei der Unbestimmtheit über die Zusammensetzung nichts sagen.

Man erhält das Azulmin leicht, wenn man reine concentrirte oder wenigstens nicht zu verdünnte Blausäure einige Zeit, besonders am Licht, stehen lässt; am schnellsten geht die Umsetzung vor sich, wenn man die Flüssigkeiten mit einigen Tropfen Kali oder Ammoniak versetzt; wird solche Blausäure destillirt, so bräunt sie sich sogleich in der Vorlage. Oder man leitet Blausäuredampf in eine verdünnte Lösung von Cyankalium. Die Azulmsäure wird weiter auch leicht erhalten, wenn man wässeriges Cyankalium mit einer unzureichenden Menge Schwefelsäure zersetzt, oder in eine Lösung von Cyankalium (am besten von 1,2 specif. Gewicht) Chlor leitet, bis sich ein Aufbrausen zu zeigen anfängt.

Man kann zur Darstellung der Azulmsäure auch eine Lösung von Cyangas in Wasser oder Weingeist einige Zeit stehen lassen; hierbei bildet sich neben dem braunen Niederschlag Kohlensäure, Oxalsäure, Blausäure, Ammoniak und Harnstoff. Wird eine weingeistige Lösung von Kali mit Cyangas gesättigt, so scheidet sich bei schwachem Luftzutritt nach längerem Stehen eine braune Masse ab, die nach vollständigem Auswaschen mit Wasser noch Kali enthält, durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser aber gereinigt werden kann (Thaulow).

Die Eigenschaften der Azulmsäure werden sehr verschieden angegeben, und dies weist darauf hin, dass man hier ähnliche aber nicht gleichartige Körper, zum Theil auch wohl Gemenge hat. Dies Zersetzungsproduct ist eine humusartige schwarzbraune oder schwarze geruchlose Masse, nach Boullay unlöslich in Wasser, Weingeist und

---

[1]) Schweigger's Journ. Bd. LVI, S. 341. — [2]) Journ. de pharm. T. XVI, p. 180; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXII, S. 280. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 161. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 63. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 228.

Digitized by Google

Aether; nach Pelouze und Richardson ein wenig löslich in Wasser wie in Weingeist; sie löst sich in Essigsäure wie in Salzsäure und in kalter concentrirter Schwefelsäure, aus letzterer Lösung wird sie durch ein gleiches Volumen Wasser unverändert (?) gefällt. Die kaustischen und die kohlensauren fixen Alkalien so wie Ammoniak lösen die Azulmsäure mit rothbrauner Farbe, diese Lösungen scheiden auf Zusatz von Säuren das Azulmin als rothbraunes Pulver ab, mit den Salzen der schweren Metalloxyde giebt die alkalische Lösung braune Niederschläge unter Entfärbung der Flüssigkeit.

Die Azulminsäure wird durch Erhitzen im Chlorgas zersetzt, und es bildet sich hier wahrscheinlich flüchtiges und fixes Chlorcyan; in kalter Salpetersäure löst sie sich mit gelblichrother Farbe, beim Abdampfen derselben bleibt ein harz- oder pechartiger, in wässerigen Alkalien löslicher Rückstand; auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus der Lösung in Salpetersäure ein gelber Körper ab, den Johnston Paracyansäure genannt hat; das paracyansaure Quecksilberoxyd und Silberoxyd sind, nach ihm, $2\,HgO\,.\,C_8N_4O$ und $AgO\,.\,C_8N_4O$; weitere Angaben über diese Untersuchung fehlen.

Bei der trockenen Destillation der Azulminsäure sind verschiedene Producte erhalten, nach Boullay bildet sich Cyanammonium neben einem nach Cyan riechendem Gas unter Zurücklassung von Kohle; nach Johnston entweicht kohlensaures Ammoniak und Cyan, und Paracyan bleibt zurück; nach Thaulow verflüchtigt sich zuerst Blausäure und Cyanammonium, bei stärkerer Hitze Cyangas, wobei dann stickstofffreie Kohle zurückbleibt. Beim Glühen des Azulmins mit Alkali bildet sich wieder Cyankalium.

Man hat auch wohl noch andere, äusserlich mehr oder weniger ähnliche Körper mit der Azulmsäure für identisch genommen, so die beim Behandeln von Gusseisen oder von Indigo mit Salpetersäure, oder die bei Einwirkung von wässerigem Kali auf Thierleim entstehenden moderartigen Substanzen (Boullay). Auch beim Auskochen von in bleiernen Särgen vermoderten Leichen mit Kali wurde ein rothbraunes Pulver erhalten, welches die Zusammensetzung (C_5N_2H) haben soll, dieselbe, welche Boullay der Azulminsäure giebt. Ob diese Substanzen, die dem Azulmin äusserlich ähnlich sind, auch identisch damit sind, kann begreiflich nicht als erwiesen angenommen werden, so lange wir so gar wenig von allen diesen Körpern wissen. *Fe.*

Azurblau s. Smalte.

Azurit syn. mit Lazulith.

Azurstein syn. mit Lazulith.

Digitized by Google

B.

Babingtonit. Ein von Levy nach dem englischen Mineralogen W. Babington benanntes Mineral; findet sich auf dem Magneteisenerzlager der Neskielgrube unweit Arendal im südlichen Norwegen, auch auf den Shetland Inseln und zu Gouverneur, St. Lawrence County in New York, sowie zu Athol in Massachusetts. Es bildet kleine kurzprismatische Krystalle des anorthischen Systems, welche ein fast rechtwinkeliges anorthisches (rhomboidisches) Prisma von etwa $90^1/_2{}^0$ mit Abstumpfung der beiderlei Kanten durch die Quer- und Längsflächen darstellen, mit einer stumpfen Zuschärfung an den Enden, deren eine Fläche als Basis gewählt wird und dem vollkommensten Blätterdurchgange entspricht [1]). Der Bruch ist unvollkommen muschelig. Rabenschwarz, glasartig glänzend, undurchsichtig (in dünnen Splittern durchscheinend); Härte = 5,5 bis 6,0, specif. Gewicht = 3,4 bis 3,5, spröde, Strichpulver grünlichgrau. Vor dem Löthrohre für sich leicht mit Blasenwerfen zu einer bräunlichschwarzen glänzenden, dem Magnete folgsamen Kugel schmelzbar, mit Borax auf Eisen reagirend, in kochender Chlorwasserstoffsäure langsam zersetzbar. Das Mineral enthält, nach Arppe [2]), die unter 1., nach R. D. Thomson [3]) die unter 2. angegebenen Bestandtheile:

	SiO_3	CaO	FeO	MnO	MgO	Al_2O_3	Glühverlust
1.	54,4	19,6	21,3	1,8	2,2	0,3	0,9
2.	47,4	17,7	16,8	10,1	2,2	6,5	1,2

woraus hervorzugehen scheint, dass eine fernere Untersuchung für die Feststellung der chemischen Formel nothwendig ist. *K.*

Bablah oder Neb-Neb werden im Handel die Früchte mehrerer Acacia Arten genannt. Man unterscheidet besonders:

Ostindisches Bablah, von *Acacia Bambolah Roxburgh* (*Mimoseen*) stammend. Es sind flache, einfächerige, zwei- bis viersamige Hülsen, die durch Einschnürungen zwischen den einzelnen Samen das Ansehen von Gliederhülsen haben und deren braune Schale mit einem erdgrauen Filz überzogen ist; die kreisrunden, plattgedrückten, braunen Samen sind glatt und sehr hart.

Bablah vom Senegal und aus Aegypten kommt von *Acacia nilotica Delile*. Die Hülsen sind glatt, perlschnurförmig und kommen gewöhnlich zerbrochen als einsamige Glieder vor. Die Samen sind elliptisch. — Das Pericarp dieser Früchte ist mit einem eingetrockneten braunen Safte beladen, dem sie ihren adstringirenden Geschmack und ihre Anwendbarkeit zum Gerben, Färben und zur Dintebereitung verdanken. — Das wässerige Extract enthält, nach Chevreul [4]), Gallussäure, Gerbsäure, einen röthlichen Farbstoff, eine stickstoffhaltige Materie und andere nicht untersuchte Substanzen. Ostindisches Bablah tritt an kochendes Wasser 49 Proc., senegalsches 57 Proc. ab; nichtsdestoweni-

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCIV, S. 402. — [2]) Berzelius Jahresber. Bd. XXII, S. 205. — [3]) Philos. Magaz. Bd. XXVII, S. 123. — [4]) Leçons de chimie appliqué à la teinture, T. II, p. 211; Pharm. Centralbl. 1833, S. 203.

Digitized by Google

ger ist, nach Guibourt, das ostindische reicher an Gerbstoff und Gallussäure und geschätzter.

In Verbindung mit Thonerde- oder Eisen-Beizen wird das Bablah in der Kattundruckerei zur Hervorbringung verschiedener Nuancen von Rehfarbe angewandt; mit den Samen fallen diese anders als mit den Hülsen aus; erstere sollen einen rothen Farbstoff enthalten und in Aegypten und Ostindien zum Maroquin-Färben benutzt werden. *E.*

Babulgummi, Gond-Babul, eine geringere Sorte von Gummi-arabicum aus Bengalen von *Acacia arabica Willd.*, dem Babulbaum stammend (Martius [1]).

Babylonquarz, Babelquarz. Eigenthümliche Quarzkrystalle aus dünnen parallel auf einander liegenden, nach oben terrassenförmig abnehmenden Krystallen zusammengesetzt erscheinend, zu Beerlston in Devonshire vorkommend [2]).

Bacilli oder Baculi sind cylindrische Stäbchen von Bleistiftdicke. Eine jetzt wenig mehr übliche Arzneiform, die man einer meist aus Zucker und Traganthschleim bestehenden Paste, in welche Gewürze oder arzneiliche Zusätze eingekörpert sind, durch Ausrollen giebt. *Bacilli Liquiritiae*, *Ireos*, *brandenburgensis*.

Backkohle s. Steinkohle.

Bad, Bäder. Mit diesem Namen bezeichnet man in verschiedenen Gewerben sehr verschiedenartige Flüssigkeiten, die z. B. zur Behandlung von Geweben dienen, theils um sie für einen spätern Process vorzubereiten, theils um ihnen von früheren Operationen anhängende Theile zu entziehen; so werden in der Bleicherei verdünnte Säuren oder Laugen, Säurebäder (Sauerbäder) oder Laugenbäder angewendet, in der Färberei z. B. das Kuhkothbad (vergl. Bleicherei und Färberei) u. s. w. (s. unten d. Art. Bäder). *Fe.*

Badesalz. Die unter diesem Namen oder als „feste Mutterlauge" oder „Mutterlaugensalz" im Handel vorkommenden, zu Bädern bestimmten Salzgemenge werden entweder, wie das Badesalz von Orb und die Kreuznacher feste Mutterlauge, durch Eindampfen der bei dem Versieden der Salzsoolen zurückbleibenden Mutterlauge erhalten, in welchem Falle sie von diesen hauptsächlich nur durch geringeren Wassergehalt verschieden und demnach vorzugsweise an leichtlöslichen Salzen reich sind. Oder man stellt sie, wie das Krankenheiler Salz, durch völliges Eindampfen der Mineralwässer dar, deren sämmtliche feste Bestandtheile, nur theilweise in anderer als der ursprünglichen Form, sie dann repräsentiren. Das Badesalz von Wittekind (bei Halle) wird durch Verdampfen gleicher Volume der Salzsoole von Wittekind und der Mutterlauge von Halle gewonnen. — Da der Magnesiagehalt der Soolen sich in der Mutterlauge concentrirt und die Haloïdverbindungen des Magnesiums in sehr concentrirter wässeriger Lösung nicht ohne theilweise Zersetzung (Bildung von Magnesia und Entweichen der Wasserstoffverbindungen der Halogene) erhitzt werden können, so ist ein starkes Eindampfen brom- und jod-

---

[1]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXVII, S. 276; Pharm. Centralbl. 1854, S. 396.
[2]) Pogg. Annal. Bd. C, S. 142.

Digitized by Google

haltiger Mutterlaugen nothwendig mit Verlust an diesen beiden wesentlichen Stoffen verknüpft, was bei der Darstellung fester Badesalze, die vor den flüssigen Mutterlaugen den Vorzug des bequemeren und wohlfeileren Transportes haben, zu berücksichtigen ist. — Nachstehende Tabelle giebt die Zusammensetzung in 100 Theilen von: I. concentrirter Kreuznacher Mutterlauge nach Wechsler [1]); II. Badesalz von Wittekind nach W. Baer [2]); III. Badesalz von Orb, bei 100° C. getrocknet, nach v. Bibra [3]); IV. Krankenheiler Salz nach Fresenius [4]). *E.*

	I.	II.	III.	IV.
Kohlensaures Natron	—	—	—	34,327
Anderthalb-kohlens. Natron	—	—	—	6,743
Schwefelsaures Natron	—	—	—	9,113
Schwefelsaures Kali	—	—	—	1,298
Schwefelsaure Magnesia	—	—	13,284	—
Schwefelsaurer Kalk	—	0,188	8,400	—
Chlorkalium	2,38	3,696	23,679	—
Chlornatrium	0,39	11,834	49,339	20,259
Chlorlithium	—	—	—	Spuren
Chlormagnesium	3,76	31,135	3,410	—
Chlorcalcium	25,70	15,325	—	—
Bromnatrium	0,69	—	—	Spuren
Brommagnesium	—	0,799	—	—
Bromaluminium	—	0,136	—	—
Jodnatrium	—	—	—	0,198
Jodaluminium	—	0,025	—	—
Kohlensaurer Kalk	—	0,013	—	0,428
Kohlensaure Magnesia	—	0,008	—	0,109
Eisenoxyd	Spuren	0,158	mit Thonerde 0,030	—
Phosphorsaurer Kalk	—	—	—	0,054
Phosphorsaures Eisenoxyd	—	—	—	0,048
Kieselsaures Natron	—	—	—	4,475
Kieselsäure	—	0,046	0,766	—
Huminsaures Natron	—	—	—	1,110
Huminsaures Kali	—	0,345	—	—
Quellsäure u. Quellsatzsäure	—	—	—	Spuren
Harz von Benzoëgeruch	—	—	—	Spuren
Organische Substanz	—	0,107	Spuren	—
Wasser	67,07	36,295	—	25,800
	—	—	Jod, Brom } in kleiner Menge	—
	—	—	Borsäure } in kleiner Menge	—
	—	—	Phosphorsäure } in kleiner Menge	—
	—	—	Lithion } in kleiner Menge	—
	—	—	und Verlust 1,092	—

E.

Badeschlamm, Mineralschlamm. Unter diesem Namen wendet man der Sumpferde stehender Wässer analoge Bildungen wegen ihrer hautreizenden Eigenschaft und anderer eigenthümlicher Wirkungen zu Bädern an. Alle diese Materien, Gemenge von Mineralsubstanzen mit Producten einer unter Wasser und bei beschränktem Luftzutritt vor sich gegangenen Verwesung pflanzlicher und thierischer Organismen, zeigen in Bezug auf ihre organischen Bestandtheile

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 282. — [2]) Archiv d. Pharm. Bd. CXXII, S. 129.; Pharm. Centralbl. 1852, S. 937. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 179; Pharm. Centralbl. 1853, S. 670. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 146; Pharm. Centralbl. 1850, S. 350.

Digitized by Google

eine grosse Uebereinstimmung und sind unter einander besonders durch die anorganischen Substanzen verschieden, die zu ihrer Bildung beigetragen und dabei zum Theil selbst, wie namentlich schwefelsaure Salze, Metallsalze u. s. w., Veränderungen erlitten haben. Es liegen zahlreiche Untersuchungen von Badeschlammarten vor; aber einzelne Analysen so ungleichartiger und veränderlicher Gemenge können eigentlich nur für die untersuchte Parzelle und für diese nur bis zu einem gewissen Grade Gültigkeit haben; von der Beschaffenheit des Ganzen geben sie nur ein annäherndes Bild. Es genügt deshalb, hier einige Beispiele anzuführen. — Man benutzt zu Schlammbädern:

1. Mit Meteorwasser getränkte Moore. Sie stimmen in ihren festen Bestandtheilen mit der Dammerde überein. So enthält der Badeschlamm von Kleinschirma bei Freiberg, nach Lampadius[1]), in 100 Theilen:

Unzerstörte Pflanzensubstanz	4,32
Quellsauren Kalk	1,33
Quellsaure, quellsatzsaure und huminsaure Salze von Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxydul	6,02
Humin	2,01
Kohlensauren Kalk	1,23
Granitsand	2,12
Wasser	82,06

Der Badeschlamm von Gleissen in der Neumark ist, nach Simon[2]), eine junge Braunkohle, die auf einem mächtigen Braunkohlenlager aufliegt. Er stellt eine feuchte, schwarze, fettig anzufühlende Masse dar, ohne besondern Geruch und Geschmack. Beim Erhitzen giebt er Wasserdampf aus, und verbreitet dann einen aromatischen Geruch nach Bernstein- oder Steinöl, zuletzt den von erhitztem Fett, und hinterlässt nach dem Verbrennen eine röthliche Asche. 100 Theile des Schlammes enthalten nach Simon:

Huminsäure, Quell- und Quellsatzsäure	25,570
Bergtalg	2,130
Harz	1,775
Eisenoxyd	2,354
Schwefelkies	0,177
Thonerde	0,606
Phosphorsauren Kalk	0,109
Kieselsäure	0,704
Salze von Kali, Natron, Kalk, Magnesia und Manganoxydul	0,899
Wasser	64,500

2. Mit Mineralwasser getränkte Moore. Hierher gehören:

a. Die schwefeleisenreichen sogenannten Mineralmoore von Marienbad, Franzensbad u. s. w. Sie werden vor ihrer Anwendung zu Bädern längere Zeit der Luft ausgesetzt, wobei sie sich oxydiren und mit Salzauswitterungen überziehen. Der Mineralmoor von Marienbad ist von Lehmann[3]) besonders in Beziehung auf die Veränderung unter-

[1]) Berzelius Lehrb. d. Chem. III. Aufl. Bd. VIII, S. 427. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIX, S. 386. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 457.

Digitized by Google

sucht worden, die er durch die Verwitterung erfährt. Im frischen Zustande bildet derselbe eine schwarze erdige, noch Pflanzenüberreste einschliessende Masse, worin einzelne Krystalle von Schwefelkies unterschieden werden können. Ausser den gewöhnlichen organischen Bestandtheilen der Dammerde enthält er kleine Mengen von Stearin, Oleïn, Bernsteinsäure und einer mit Wasserdämpfen flüchtigen campherähnlichen organischen Substanz. — Nach der Verwitterung ist er lichtbraun, zerreiblich, mit freiem Schwefel, Krystallen von Gyps und von schwefelsaurem Eisenoxydul durchsäet und zeigt eine stark saure Reaction, die zum Theil von schwefelsauren Salzen, zum Theil von flüchtigen organischen Säuren herrührt, welche durch den Verwitterungsprocess gebildet worden sind. Bei der Destillation der verwitterten Moorerde mit Wasser erhielt Lehmann ein saures Destillat, worin Essig- und Ameisensäure nebst einer dritten nicht näher untersuchten Säure in bestimmbarer Menge enthalten waren. Die verwitterte Moorerde enthält ferner Ammoniaksalze, während sich in der frischen nur Spuren stickstoffhaltiger Verbindungen nachweisen lassen. Der Erfolg der Verwitterung ist aus der folgenden Zusammenstellung von Lehmann's Resultaten ersichtlich. I. bezeichnet frische, II. fast völlig verwitterte Moorerde.

100 Theile enthielten:	I.	II.
Bei + 110° C. getrocknete Substanz	27,921 . . .	73,888
Wasser	72,079 . . .	26,112

100 Theile der bei + 110° C. getrockneten Moorerde enthielten:

		I.		II.	
In Wasser lösliche Substanzen	Neutrales schwefelsaures Kali	0,042		—	
	Saures schwefelsaures Kali	—		0,513	
	Neutrales schwefelsaures Natron	0,033		—	
	Saures schwefelsaures Natron	—		0,458	
	Saures schwefelsaures Ammoniumoxyd .	—		1,135	
	Schwefelsauren Kalk	0,044		4,594	
	Schwefelsaure Magnesia	0,024	0,43	1,076	42,06
	Schwefelsaure Thonerde	0,017		11,790	
	Schwefelsaures Eisenoxydul	0,021		15,518	
	Kieselsäure	0,011		0,103	
	Quellsäure	0,098		2,144	
	Andere organische Materien (und Verlust)	— 0,147		— 4,634	
In Alkohol lösliche Substanzen			3,80	. . . . .	4,37
In Kali " "			14,98	. . . . .	4,25
In Salzsäure lösliche Substanzen	Einfach Schwefeleisen	4,024		—	
	Phosphors. Eisenoxyd $(2 Fe_2O_3 . 3 PO_5)$.	1,342		1,052	
	Eisenoxyd	0,446		1,591	
	Thonerde	3,514		0,184	
	Kalk	3,183		—	
	Magnesia	1,444	15,61	Spuren	3,55
	Kali und Natron	Spuren		—	
	Kieselsäure	0,162		0,097	
	Organische Materie	0,814		0,613	
	Verlust	0,685		—	
	Unlösliche organische Substanz	—	44,18	—	40,42
	" anorganische "	—	20,98	—	5,28

Unter den unlöslichen Mineralsubstanzen der frischen Moorerde sind 10,9 Proc. Schwefel, als Schwefelkies oder Magnetkies vorhanden, inbegriffen, unter denen der verwitterten 4,0 Proc. freier Schwefel. In der frischen Moorerde fehlen die flüchtigen organischen Säuren; in der verwitterten betrug der Gehalt an Hydraten derselben, auf die bei + 110° C. getrocknete Substanz berechnet, 1,8 Proc., wovon 0,4 Proc. Ameisensäurehydrat.

b. Moore mit löslichen Schwefelmetallen. (Schwefelmineralschlamm von Nenndorf, Wippfeld u. s. w.)

Der Badeschlamm von Nenndorf, der aus einem Moorfelde gewonnen wird, worin die Nenndorfer-Schwefelquellen entspringen, ist von Wöhler [1]) untersucht worden. Er hat eine schwarzgraue Farbe, die Consistenz eines gleichförmigen Breies und einen starken Schwefelwasserstoffgeruch. Er enthält ein Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall und ist mit Kohlensäure imprägnirt. Eingetrocknet hinterlässt er eine graue Masse, die beim vorsichtigen Erhitzen ein Sublimat von Schwefel und den Geruch nach schwefliger Säure giebt, und dann an der Luft mit Torfgeruch verbrennt. Der Rückstand ist grau, erdig und enthält die gewöhnlichen unorganischen Bestandtheile der Dammerde und die der Nenndorfer Schwefelquellen. An stickstoffhaltigen Verbindungen, die zum Theil in der Form von Ammoniaksalzen zugegen sind, ist dieser Schlamm so reich, dass er bei der trockenen Destillation ein durch Schwefelammonium und kohlensaures Ammoniak stark alkalisches Destillat liefert. Wegen der fortwährenden Veränderung, die er an der Luft erleidet, und in deren Folge er eine bedeutende Menge von ausgeschiedenem Schwefel enthält, hat Wöhler auf die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile verzichtet.

3. Schlammabsätze aus Mineralwässern, die sich bei Luftzutritt bilden und zum Theil aus organischer, dem Baregin verwandter Substanz, zum Theil aus Mineralstoffen bestehen. Ein solcher Schlamm wird zu Tatenhausen, wo er sich theils in den Wasserbehältern ablagert, theils durch besondere Quellen zu Tage tritt, angewandt. Nach Brandes bildet er eine gallertartige, röthlich gefärbte Masse, ohne erkennbare Pflanzenreste, von schwachem Geruch und Geschmack nach Schwefelwasserstoff. Die organische Substanz desselben ist theils in Alkohol und Aether löslich (Harz und Wachs), theils in Wasser und Kalilauge, letztere ist stickstoffhaltig. Unter den anorganischen Bestandtheilen herrschen kohlensaurer Kalk, Eisenoxyd, Thonerde und Kieselsäure vor.

4. Schlamm der Salzseen des südlichen Russlands. Der Badeschlamm aus dem Salzsee Tusly bei Sak in der Krimm ist von Göbel untersucht worden [2]). Er hat eine braunschwarze Farbe, salbenartige Consistenz und einen starken Schwefelwasserstoff- und Sumpfgeruch. Weingeist nimmt daraus ein klebriges Harz auf, das den eigenthümlichen Sumpfgeruch in hohem Grade zeigt. Bei der trockenen Destillation liefert er Schwefelammonium und kohlensaures Ammoniak; bei Luftzutritt erhitzt, giebt er nach dem Eintrocknen schweflige Säure aus und verglimmt zuletzt mit Torfgeruch. Der Schlamm wird ohne Was-

---

[1]) Annal. d. Pharm. Bd. XVII, S. 312. — [2]) Göbel, Reise in die Steppen des südlichen Russlands, Theil II, S. 80.

Digitized by Google

serzusatz zu Bädern benutzt und enthält in diesem Zustande, nach Göbel, in 100 Theilen:

Quellsäure und Quellsatzsäure	2,70
Schlammharz	0,32
Ammoniaksalze und flüchtige Substanzen mit Schwefelwasserstoff und Kohlensäure	10,76
Chlornatrium	6,90
Gyps	3,41
Schwefelsaure Magnesia	0,69
Schwefelsaures Kali	0,25
Schwefelsaures Natron	3,73
Schwefelcalcium	0,57
Phosphorsauren Kalk	0,06
Sand	34,24
Wasser	28,00
Verlust	4,50

5. Schlamm der Meeresbuchten, an organischen Bestandtheilen gewöhnlich arm, in Bezug auf anorganische so verschieden als der Meeresboden und die Beschaffenheit der Küsten, wird besonders in Norwegen und an dem baltischen Meere benutzt. Nach Schmidt[1]) haben I. der Badeschlamm von Hapsal, II. der von der kleinen Wick der Insel Oesel die folgende Zusammensetzung.

	I.	II.
Einfach-Schwefeleisen	2,575	1,961
Kohlensaurer Kalk	1,465	1,445
Schwefelsaurer „	0,171	0,054
Schwefelcalcium	0,024	0,045
Schwefelammonium	0,018	—
Schwefelsaure Magnesia	—	0,036
Chlormagnesium	0,240	—
Chlorkalium	0,391	0,048
Chlornatrium	0,147	0,163
Phosphorsaurer Kalk, Phosphorsaure Magnesia	0,002	0,002
Jod- und Brom-Natrium	Spuren	Spuren
Silicate: Kieselsäure	47,892	62,725 (Silicate zusammen)
Silicate: Thonerde	3,897	
Silicate: Eisenoxyd	1,045	
Silicate: Kalk, Magnesia, Kali, Natron	0,300	
Organische Substanzen	2,216	1,819
Wasser mit Schwefelwasserstoff gesättigt	39,620	31,709

A. Göbel[2]) fand das Eisen im Schlamm der Insel Oesel nur zum kleinen Theil als Einfach-Schwefeleisen, zum Theil als Schwefelkies neben freiem Eisenoxyd. —

Künstlicher Badeschlamm wird an einigen Orten auf die Weise

[1]) In A. A. Schrenk, Uebersicht des obern silurischen Schichtensystems: Liv- und Ehstlands. Dorpat 1851, Bd. I, S. 101.

[2]) Der heilsame Meeresschlamm der Insel Oesel. Dorpat 1854.

Digitized by Google

erzeugt, dass Moorerde in gebauten Sümpfen mit Mineralwässern, die schwefelsaure Salze enthalten, angeschwängert wird; so zum Beispiel in Baden bei Wien. *E.*

Badeschwamm s. Schwamm.

Badiansäure, syn. Anisylsäure.

Bäder, *bains*, *baths* nennt man in der Chemie feste, flüssige oder gasförmige Medien, womit man eine Substanz umgiebt, um ihr eine gewisse Temperatur mitzutheilen. Die zur Abkühlung bestimmten kalten Bäder sind in den Artikeln Destillation und Kältemischung beschrieben. — Erhitzte Bäder haben vor dem freien Feuer den Vorzug, die Wärme gleichmässiger zu verbreiten, und mehr oder weniger gut das Festhalten einer bestimmten Temperatur zu gestatten; man macht deshalb in allen den Fällen von ihnen Gebrauch, wo freies Feuer den Bruch der Gefässe herbeiführen kann, oder wenn eine ungleichförmige und zu hohe Temperatur Zersetzungen oder mechanischen Verlust der zu erhitzenden Substanzen befürchten lässt. Je nach dem Zwecke, der durch das Bad erreicht werden soll, hat man dazu ein Medium mit entsprechenden Eigenschaften zu wählen. Wenn es mehr auf Schutz der Gefässe als auf eine bestimmte oder constante Temperatur ankommt, benutzt man gewöhnlich das Sandbad. Gleichförmiger, nicht zu feiner Sand wird zu diesem Zweck, am besten durch Anrühren mit Wasser und Decantiren, von anhängendem Staube befreit und nach dem Trocknen durch ein Sieb geschlagen, um eingemengte Steinstücke zurückzuhalten. — Als Gefäss für das Sandbad dient bei Destillationen die Capelle. Grössere Capellen sind gusseiserne Kessel mit kugelförmigem Boden, oben mit auswärts gehendem horizontalen Rande und an der Seite mit einem Ausschnitte für den Retortenhals versehen; sie werden in einem Ofen so eingesetzt, dass das Feuer Boden und Seitenwände trifft, Fig. 50. Cylindrische Capellen von Eisenblech mit flachem Boden, erfordern wegen der dickern Sandschicht ein stärkeres Feuer und brennen bei häufigem Gebrauche bald durch. — Kleinere Capellen werden zum Gebrauche in tragbare Oefen eingesetzt; sie müssen dann mit einem seitlichen Ansatz versehen sein, um den Retortenhals vor der Berührung der Flamme zu schützen. Mit einer zweckmässigen Capelle dieser Art ist der Luhme'sche Ofen ausgestattet. Der cylindrische Ring von Eisenblech, Fig. 51, passt genau auf den Ofen Fig. 52, und nimmt die Capelle Fig. 53, auf, die einen etwas kleinern Durchmesser hat, so dass das Feuer ihre äussere Wandung überall umgeben kann. Verschliessbare Oeffnungen in ihrem oberen Rande dienen als Register. — Bei Arbeiten im Kleinen ersetzt man die Capelle durch eine Schale von Eisenblech.

Das zum Abdampfen u. s. w. bestimmte Sandbad kann ebenfalls in einem Kessel hergerichtet werden; für den beständigen Gebrauch bietet jedoch ein feststehendes und abgeschlossenes Sandbad grosse Vorzüge. Eine zweckmässige Einrichtung desselben ist die folgende. Eine flache Pfanne, deren Boden eine Gusseisenplatte bildet, an welche Seitenwände von Eisenblech angenietet sind, und die mit Handhaben versehen ist, wird über der Feuerung eines Ofens so eingesetzt, dass der Boden in seiner ganzen Länge erhitzt wird. Der Ofen wird am besten an eine Wand angebaut, die an ein Kamin stösst. An der Vor-

Digitized by Google

derseite des Ofens befinden sich zwei Pfeiler, die denselben um 2 bis 3 Meter überragen und eine obere Bedeckung unterstützen; seitlich

Fig. 50.

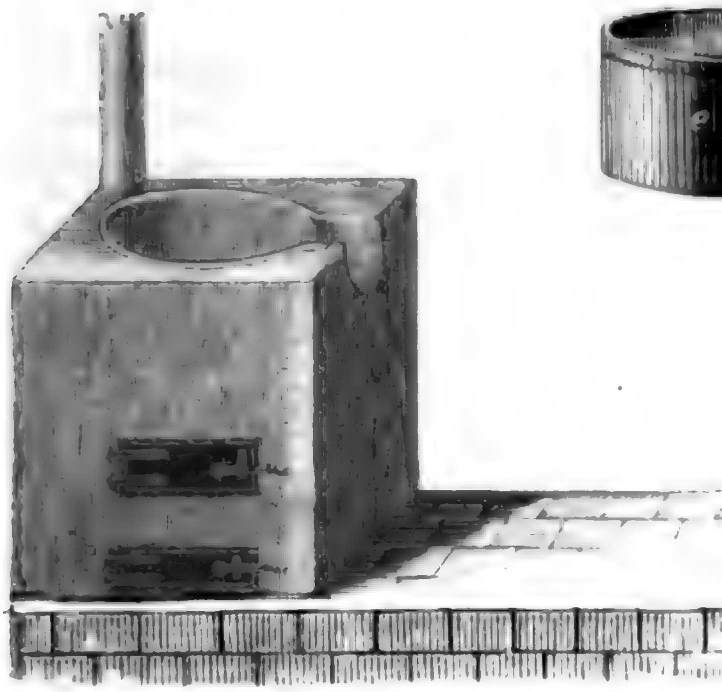


Fig. 51.

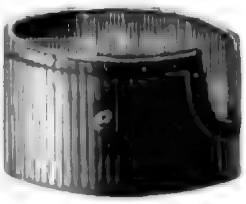
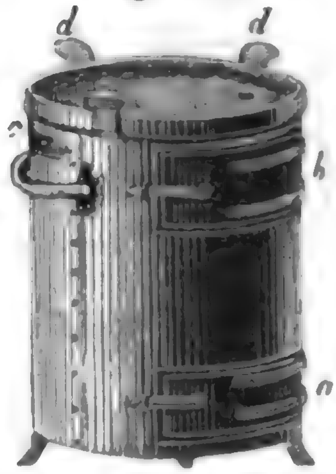


Fig. 53.

Fig. 52.



sind sie mit Rahmen versehen, in welche sich aufziehbare Glasfenster bewegen. Der Abzugscanal für die Dämpfe ist unter der Bedeckung in der Mauer angebracht und mündet in das Kamin, in welches zweckmässig keine andere Feuerung eingeht. Der Raum über dem Sandbade ist so vor dem Staube der Umgebung, und letztere wieder vor den gebildeten Dämpfen geschützt; der Raum des Ofens unter der Feuerung kann als Trockenschrank benutzt werden. — Wenn Platin- oder Porzellangefässe anhaltend und heftig geglüht werden sollen, so setzt man sie in einem irdenen Tiegel, der mit gebrannter Magnesia ausgefüttert ist, ins Feuer. In einem solchen Magnesiabade bleiben die Gefässe rein und unangegriffen, wenn die angewandte Magnesia ganz alkalifrei war, was durch Auswaschen nach einmaligem Glühen leicht erreicht wird.

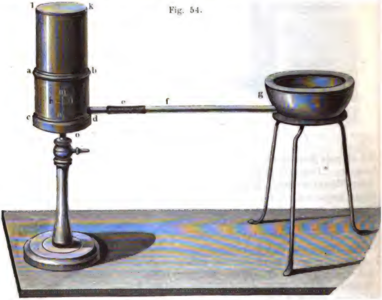
Wegen der Langsamkeit, womit die Wärme sich in pulverförmigen Körpern fortpflanzt, sind dieselben, namentlich bei offenen Bädern, weniger geeignet, in allen ihren Theilen eine gleichförmige Temperatur anzunehmen, als (tropfbar oder elastisch) flüssige Substanzen. Um mittelst dieser zugleich Bäder von bestimmter Temperatur zu erhalten, stehen zwei Wege offen. Entweder wendet man Substanzen an, die unter dem gewöhnlichen Luftdruck eine höhere als die erforderliche Temperatur überhaupt nicht annehmen können, oder solche, welche man durch Regulirung des Feuers auf dieser Temperatur erhält. In die erste Categorie gehören Flüssigkeiten von constantem Siedepunkte oder ihre nicht überhitzten Dämpfe.

Taucht man ein Gefäss in kochendes Wasser, so hat man ein Wasserbad (*Balneum mariae, bain-marie*); wird dasselbe nur von den Dämpfen getroffen, das Dampfbad, gewöhnlich ebenfalls Wasserbad genannt. In beiden Fällen wird das eingetauchte Gefäss auf + 100° C. erhitzt. — Zu analytischen Arbeiten benutzt man als Wasserbad einen kleinen kupfernen Kessel, dessen Oeffnung 0,12 bis 0,08 Meter Durchmesser hat; kleinere Gefässe werden mittelst aufgelegter Metallringe mit entsprechenden kreisrunden Oeffnungen aufgesetzt. Das Bad wird

Digitized by Google

durch eine Weingeist- oder Gaslampe im Kochen unterhalten. Versäumt man das verdampfte Wasser zu ersetzen, so entsteht nach dem völligen Verdunsten desselben bei fortdauerndem Feuer ein viel heisseres Luftbad. Diesem Uebelstande hat Fresenius[1]) durch ein Bad mit constantem Niveau begegnet. Fig. 54. Der kleine Kessel *g* steht durch das Kupferrohr *f*, das in der unteren Hälfte seiner Höhe dicht eingesetzt ist und in seinem Inneren bis auf den Boden reicht, und durch das Kautschukrohr *e* mit dem Zinkgefässe *abcd* (von 0,12 Meter Durchmesser und

Fig. 54.



0,10 Meter Höhe) in Verbindung, in welches die mit Wasser gefüllte Zinkflasche *hikl* umgestürzt ist. Die 3 Centimeter weite Oeffnung dieser letzteren hat denselben Verschluss wie die Sturzflaschen in den gewöhnlichen Oellampen und lässt folglich Wasser ausfliessen, sobald der Spiegel im Zinkgefässe unter *hi* sinkt. Ein beliebiges Niveau im Kessel *g* wird durch Höher- oder Tieferstellen des Trägers *o* erhalten.

Zu grösseren Dampfbädern dienen kupferne oder eiserne Kessel, die durch aufgelegte flache metallene Deckel mit Ausschnitten für Gefässe der verschiedensten Dimensionen brauchbar werden. Man erhitzt sie mit beliebigem Brennmaterial. — Da Flüssigkeiten um so leichter in Dampf verwandelt werden, je trockener die umgebende atmosphärische Luft ist, so gewährt eine in den obern Theil des Kessels eingesetzte Röhre, durch welche die entweichenden Dämpfe des Bades weggeführt werden, neben möglichst dampfdichtem Schluss der Gefässe auf dem Bade, bei dem Abdampfen wesentlichen Vortheil. — Statt den Wasserdampf in dem Badgefässe selbst zu entwickeln, kann derselbe auch aus einem Dampfkessel zugeleitet werden.

[1]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. IV. Auflage, Braunschweig 1858, S. 70.

Digitized by Google

Bäder von Temperaturen unter oder über + 100° C. können mit Flüssigkeiten von entsprechendem Siedepunkte erhalten werden. Zu ersteren benutzt man jedoch einfacher ein Wasser- oder Luftbad (siehe unten), das nur bis zu der erforderlichen Temperatur erhitzt wird. — Zu Bädern von Temperaturen über + 100° C. lassen sich gesättigte siedende Salzlösungen anwenden, in welche das zu erhitzende Gefäss eingetaucht wird.

Eine	gesättigte	Lösung	von	kohlensaurem Natron	siedet	bei	+ 104°,6
»	»	»	»	phosphorsaurem Natron	»	»	+ 106°,6
»	»	»	»	Salmiak	»	»	+ 114°,2
»	»	»	»	salpetersaurem Kali	»	»	+ 115°,9
»	»	»	»	essigsaurem Natron	»	»	+ 124°,4
»	»	»	»	einfach-kohlens. Kali	»	»	+ 135°,0
»	»	»	»	salpetersaurem Kalk	»	»	+ 151°,0
»	»	»	»	essigsaurem Kali	»	»	+ 169°,0
»	»	»	»	Chlorcalcium	»	»	+ 179°,5
»	»	»	»	salpeters. Ammoniumoxyd	»	»	+ 180°,0.

Durch Verdünnen dieser Lösungen mit Wasser erhält man leicht Bäder von intermediärem Siedepunkte, der aber natürlich nur dann constant bleibt, wenn das verdunstete Wasser stets genau wieder ersetzt wird, was in der Wirklichkeit nicht leicht zu erreichen ist. Die Anwendung der gesättigten Lösungen selbst ist mit der Unannehmlichkeit verknüpft, dass sich bei der Verdunstung gewöhnlich festes Salz abscheidet und das Kochen alsdann unter Stossen und Schäumen stattfindet, wobei ein momentanes Ueberhitzen gar nicht zu vermeiden ist, weshalb diesen Bädern die unten angeführten, nach dem Thermometer regulirten, in vielen Fällen vorzuziehen sind.

Zu Bädern von constanten, sehr hohen Temperaturen (zur Bestimmung der Dampfdichte anorganischer Substanzen) sind Quecksilber-, Schwefel- und Zinkdampf von Deville und Troost[1]) angewandt worden. Als Apparat benutzen dieselben eine Quecksilberflasche, die nahe am Halse abgesägt ist und in ihrem Innern zwei Ringe hat, welche das zu erhitzende Glas- oder Porzellangefäss; 6 bis 8 Centimeter vom Boden der Flasche entfernt, festhalten. Cylindrisch gebogene Bleche sind ferner, der Wandung der Flasche parallel, im Innern um das zu erhitzende Gefäss angebracht und beseitigen jeden directen Einfluss der äussern Wärmequelle oder der umgebenden Luft. Oben ist der Apparat durch eine gusseiserne Platte verschlossen, die mit zwei Oeffnungen versehen ist, von denen die eine der ausgezogenen Spitze des Dampfdichtegefässes den Durchgang gestattet, die andere ein Luftthermometer aufnimmt. Die Dämpfe des Bades entweichen durch ein eisernes Rohr von 2 Centimeter Durchmesser, das im obersten Theil der Flasche, von der Stelle wo der ausgezogene Hals des Dampfdichtegefässes beginnt wenigstens 8 Centimeter in senkrechter Linie entfernt, eingeschraubt ist. — Zu einer Bestimmung werden 1 bis 2 Kilogrm. Quecksilber oder 1 Kilogrm. Schwefel in diesem Apparate verdampft; bei Anwendung von Schwefel ist die eiserne Röhre zur bessern Verdichtung noch durch eine angesetzte weitere zu verlängern. Da in dem geschlossenen Raume der Schwefeldampf die Temperatur des sie-

[1]) Comt. rend. T. XLV, p. 821; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 213.

Digitized by Google

denden Schwefels (+ 440° C.), der Quecksilberdampf die Temperatur von + 350° C. hat, so ist das Luftthermometer bloss bestimmt, über die Constanz der Temperatur und die Abwesenheit störender Einflüsse Auskunft zu geben und braucht deshalb nicht graduirt zu sein.

Wo die angegebenen Mittel zur Herstellung eines Bades von bestimmter Temperatur unzureichend oder unbequem sind, schlägt man den zweiten Weg ein und wendet Substanzen an, welche fähig sind, eine höhere als die erforderliche Temperatur anzunehmen und erhält sie auf dieser letztern, indem man sie nach den Angaben eines eingesenkten Thermometers stärker oder schwächer erhitzt. Am leichtesten gelingt dies mit dem

Luftbad. In seiner einfachsten Form, als Luftstrom der von einer erhitzten Fläche aufsteigt, benutzt man es zuweilen zum Abdampfen, indem man eine mit Flüssigkeit gefüllte Schale so über einer grössern leeren, welche erhitzt wird, disponirt, dass sie den Boden derselben nicht berührt. Soll die Temperatur eine bestimmte sein, so wendet man verschliessbare Gefässe an. Fig. 55 zeigt einen als Luftbad benutzten Apparat, eine kupferne Büchse von ungefähr 0,11 Meter Höhe und 0,8 Meter Durchmesser. Der überfallende Deckel ist mit zwei Tubulaturen versehen, durch deren eine die Dämpfe entweichen; in der zweiten wird mit einem Korke das Thermometer befestigt. Im Innern sind in der halben Höhe der Büchse drei Stifte angebracht, auf welchen ein Kupferring ruht, der die zu erhitzenden Gefässe aufnimmt. — Zum gleichzeitigen Erhitzen mehrerer kleineren Gefässe ist das Luftbad Fig. 56 geeignet, ebenfalls von Kupfer und mit hartgelötheten Fugen, für gewöhnlich etwa 0,15 bis 0,20 Meter breit und tief und 0,10 bis 0,12 Meter hoch. Auf dem Roste e werden die zu erhitzenden Gefässe disponirt. Während des Gebrauches werden diese Apparate zweckmässig mit einem Futteral von Pappdeckel umgeben, um die Abkühlung durch die äussere Luft möglichst zu verringern. Das Erhitzen geschieht mit einer kleinen Spiritus- oder Gaslampe, die sich leicht so reguliren lässt, dass die Temperatur fast ganz constant bleibt. Wendet man Leuchtgas an, so gewährt bei grösseren Luftbädern ein von Kemp [1]) angegebener, von Bunsen wesentlich verbesserter Regulator die Annehmlichkeit, der Ueberwachung überhoben zu sein, indem hier bei einer beliebig zu bestimmenden Temperatur durch dieselbe sich ausdehnendes Quecksilber den Gaszufluss bis auf ein Minimum ab-

Fig. 55.

Fig. 56.

[1]) Chem. Gaz. 1850 Nro. 182; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXVII, S. 352.

Digitized by Google

sperrt, und die Flamme also kleiner wird; bei dem Fallen der Temperatur strömt mehr Gas aus, und die Flamme wird in dem Maasse grösser.

Das Gay-Lussac'sche Bad, welches schon früher (S. 589 Fig. 42) beschrieben ist, ist ebenfalls ein Luftbad, das seine Temperatur von einem flüssigen Bade empfängt. Die Temperatur des innern Raumes erreicht jedoch niemals ganz die durch das Thermometer angezeigte des äussern Bades; bei Anwendung von Wasser lässt sie sich auf + 100° C. bringen, wenn der Tubulus *b* durch einen Kork verschlossen wird, in den eine gebogene dreischenklige Röhre eingesetzt ist, deren äusserer Schenkel unter Wasser taucht. In den Tubulus *a* muss dann eine lange, bis nahe an den Boden herabgehende Trichterröhre dampfdicht befestigt werden (Rochleder). — In Laboratorien, die mit einer, den Tag über zur Gewinnung von destillirtem Wasser geheizten Destillirblase versehen sind, kann leicht eine ganze Reihe solcher Bäder erhalten werden, indem man die Dämpfe durch einen in der unmittelbaren Nähe der Blase angebrachten Schrank von Kupfer leitet, in welchen einfache Kästchen mit passenden Zwischenräumen eingelöthet sind. — Norton[1]) hat eine Einrichtung beschrieben, in welcher die Feuerung des Sandbades zugleich einen Wasserkessel heizt, dessen Dämpfe einen solchen Apparat durchströmen, ehe sie in die Kühlvorrichtung gelangen.

Seine wesentlichste Anwendung findet das Luftbad als Apparat zum Austrocknen (s. d. Art.).

Zu flüssigen Bädern von höheren Temperaturen liefern fette Oele (Rüböl, Leinöl) das gewöhnlichste Material. Sie ertragen eine Temperatur von nahe + 300° C. bevor Zersetzung eintritt, und für Fälle, wo es auf Durchsichtigkeit des Bades nicht ankommt, lässt sich die Grenze ihrer Anwendbarkeit bis weit über + 400° C. hinausrücken, wenn man sie vorläufig Tage lang an freier Luft kocht, bis sie dickflüssig und nach dem Erkalten beinahe fest geworden sind (Berthelot). In jedem Falle müssen Oele vor dem Gebrauche von einem Wassergehalte, der Ueberschäumen veranlassen könnte, durch vorsichtiges Erhitzen über + 100° C. befreit werden.

Reinlicher, nur theurer ist ein Paraffinbad, das auch nicht wie die Oele einen übeln Geruch verbreitet (Schmelzpunkt gegen + 47° C., Siedepunkt gegen + 370° C.).

Statt der Oele können auch englische Schwefelsäure (bis gegen + 300° C.), wasserfreies Chlorzink (bis gegen 400° C.) und die leichtflüssigen Legirungen von Rose (Wismuth 2 Thle., Blei 1 Thl., Zinn 1 Thl., Schmelzpunkt zwischen + 95° und 98° C.) oder von d'Arcet (Wismuth 8 Thle., Blei 5 Thle., Zinn 3 Thle., Schmelzpunkt + 94°,5) benutzt werden. Die beiden letzteren lassen sich ohne Nachtheil bis fast zum Glühen erhitzen, aber dieser Vorzug ist für Glasgefässe wenigstens illusorisch, da diese bei so hohen Temperaturen darin zusammengedrückt werden; auch bildet sich auf diesen Bädern eine Oxydschichte, die den eingetauchten Gefässen hartnäckig anhängt. Quecksilber ist wegen des leichten Verdampfens und der schädlichen Eigenschaften seiner Dämpfe durchaus zu grösseren offenen Bädern von höheren Temperaturen nicht anwendbar. — Die Vorrichtungen zu allen diesen Bädern sind sehr einfach. Man erhitzt sie in gusseisernen Kesseln

[1]) American Journal of Science and arts [2.], Vol. XII, p. 52.

Digitized by Google

über Kohlenfeuer, Schwefelsäure in einem Porzellangefässe im Sandbade, und befestigt ein Thermometer so, dass die Kugel desselben in die Mitte des Bades reicht. Damit aber das im Bade zu erhitzende Gefäss wirklich die Temperatur desselben annimmt, muss es darin so vollständig wie möglich untergetaucht und der hervorragende Theil vor dem von aussen aufsteigenden kalten Luftstrom geschützt sein, was am besten durch Bedecken des Bades mit einem durchlöcherten Deckel geschieht. Metallbäder machen wegen ihres hohen specifischen Gewichts besondere Vorrichtungen nöthig, um die Glasgefässe untergetaucht zu halten. Ueberdies müssen letztere, damit sie beim Eintauchen in das geschmolzene Bad nicht springen, vorläufig erhitzt werden.

Eine der häufigeren Anwendungen des Oelbades in den chemischen Laboratorien ist die zum Erhitzen von zugeschmolzenen Glasröhren, in welchen flüchtige Substanzen unter höherm Druck einer Reaction unterworfen werden. Berthelot [1]) hat für diesen Zweck, um der Gefahr bei vorkommenden Explosionen der Röhren vorzubeugen, einen besondern Ofen empfohlen, der aus einem von Backsteinen aufgemauerten Viereck mit getrenntem Arbeitsraum und Feuerraum besteht. Der Feuerraum hat ein seitliches Zugrohr und ist von dem oben offenen Arbeitsraum durch eine eingemauerte massive eiserne Platte geschieden, die in der Mitte eine runde Oeffnung hat, welche ein gusseiserner Hafen (das Oelbad), zur Hälfte seiner Höhe eingesenkt, ausfüllt. Der Arbeitsraum wird mit einer dicken eisernen Platte bedeckt, welche eine Oeffnung hat, um eine eiserne unten geschlossene Röhre, die bis in die Mitte des Oelbades taucht, darin zu befestigen. Diese Röhre wird theilweise mit Quecksilber gefüllt und nimmt ein Thermometer auf. — Gegen die mit der Explosion verbundene Gefahr kann man sich bei einem offenen Bade einfacher dadurch schützen, dass man die Glasröhren in einer schmiedeeisernen cylindrischen Büchse, von etwa 5 bis 6 Millimeter Wandstärke auf 20 Millimeter innern Durchmesser, einschliesst, auf welche ein ebenso massiver Kopf aufgeschraubt und mit einem Schlüssel angezogen werden kann. — Explosionen finden aber viel weniger leicht statt, wenn die Glasröhren nicht bloss einen innern, einseitig wirkenden Druck auszuhalten haben, sondern in

Bädern von höherm Druck erhitzt werden. Man kann zu diesem Zwecke die zugeschmolzene Glasröhre in eine zweite grössere einführen, die eine weniger flüchtige Substanz enthält und sodann ebenfalls zugeschmolzen wird. Das Ganze senkt man in das Oelbad ein. Alkohol und Aether lassen sich so bis gegen + 360° C. erhitzen, wenn die äussere Röhre Terpentinöl enthält (Berthelot [2]). — Grössere Sicherheit gewährt aber jedenfalls die Anwendung eines papianischen Digestors. Wo Gelegenheit gegeben ist, können solche Röhren z. B., durch eine Umhüllung mit Stroh gegen Stösse gesichert, in dem Dampfkessel einer Hochdruckmaschine erhitzt werden (Wöhler [3]), wobei man allerdings auf sehr hohe und auch auf bestimmte Temperaturgrade verzichten muss. Zu einer allgemeinern Anwendung eignet sich ein von Frankland [4]) beschriebener Apparat, in welchem Glasröhren mit eingeschlossenen Flüssigkeiten mit Sicherheit auf alle Temperaturen unter der Rothgluth erhitzt werden können. Fig. 57 versinn-

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XXIII, p. 351. — [2]) a. a. O. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 117. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 28; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 22.

Digitized by Google

licht denselben. *A A* ist ein eiserner Cylinder, aus einem Stücke geschmiedet, unten geschlossen, oben offen, von 460 Millimeter Länge, 76 Millimeter innerm Durchmesser und 16 Millimeter Wandstärke. An seiner obern Oeffnung ist er mit einem 16 Millimeter dicken und 32 Millimeter breiten, oben glatt abgedrehten Rande umgeben, in welchem rings um den innern Hohlraum eine Rinne von 1,3 Millimeter ausgespart ist. Der Deckel *C* hat denselben Durchmesser und dieselbe Dicke wie der Rand des Cylinders und trägt unten einen 6,5 Millimeter vorragenden Vorsprung, der genau in die Höhlung des Cylinders passt. Innerhalb des Vorsprungs ist der Deckel zweimal durchbohrt. In die eine Oeffnung ist die gusseiserne Röhre *d*, von 152 Mil-

Fig. 58.

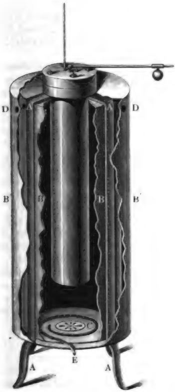
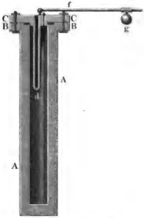


Fig. 57.



limeter Länge und 13 Millimeter Durchmesser, befestigt, die mit Quecksilber gefüllt wird und das Thermometer aufnimmt; die zweite ist mit Messing ausgefüttert und dient als Canal für das Sicherheitsventil *i*, einen 3 Millimeter dicken Messingdraht, der zu beiden Seiten abgeplattet ist und oben den gut eingeschliffenen Conus des Ventils trägt. Belastet ist das Ventil in gewöhnlicher Weise. Deckel und Rand haben ferner vier gebohrte Oeffnungen, durch welche Schrauben von 6,5 Millimeter Dicke von unten eingesteckt werden, die in Schraubenmuttern eingreifen, welche man mittelst eines Schlüssels anziehen kann. Der dichte Verschluss wird durch eine 3 Millimeter dicke Bleiplatte hergestellt, welche in die erwähnte Rinne eingelegt und durch den Druck der Schrauben comprimirt wird. Zum Gebrauche wird der Apparat zu $^2/_3$ mit Wasser gefüllt in einem Gasofen erhitzt, den Fig. 58 zeigt. *AAAA*

Digitized by Google

ist ein massives Gestelle von Schmiedeisen, in dessen Innerm ein Cylinder *BB* von Eisenblech befestigt ist, der unten geschlossen ist und oben nur eine zur Aufnahme des beschriebenen Apparates hinreichende Oeffnung hat. Dieser ruht dann mit seinem vorspringenden Rande auf den einwärts gebogenen Eisenstäben. *C* ist ein Regulator für den Luftzutritt. Den Gasbrenner bildet das 6,5 Millimeter weite, mit 18 bis 20 kleinen Löchern versehene Kupferrohr *E*, das in dem Cylinder befestigt ist. — Um die Wärmeausstrahlungen zu verringern, ist der Apparat noch mit einem Cylinder, *B′B′*, von polirtem Weissblech umgeben, der von dem inneren Cylinder 12 Millimeter entfernt bleibt. Die Verbrennungsproducte treten durch die Oeffnungen *DD*, welche in dem eisernen und in dem Weissblechcylinder angebracht sind, aus.

Auch zum Abdampfen und Destilliren geeignete Bäder von Temperaturen über + 100° C. können mit gespannten Wasserdämpfen erhalten werden, die aus einem Generator in einem passenden Behälter einströmen, auf welchem die zu erhitzenden Gefässe dicht und hinreichend fest angebracht sind, um nicht durch den Druck herausgehoben zu werden.

Fig. 59.

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte fester und der Erstarrungspunkte geschmolzener Substanzen ist das concentrische Bad[1]) (Fig. 59) wegen der sehr allmäligen und gleichmässigen Verbreitung der Wärme, sehr geeignet. Das Becherglas *A* ist mit Korksegmenten in einem grössern, welches nach Bedürfniss mit ausgekochtem Wasser oder mit möglichst farblosem Oel gefüllt ist, befestigt oder mittelst eines Triangels eingesenkt. In das innere Becherglas, das dieselbe Flüssigkeit wie das äussere enthält, bringt man die zu untersuchende Substanz, die im geschmolzenen Zustande in Haarröhrchen aufgesogen worden ist, und ein Thermometer. Der ganze Apparat wird auf einem Drahtnetz über einer kleinen Weingeist- oder Gasflamme sehr langsam erhitzt. *E.*

Bärengalle s. unter Galle.

Bärentraube, der deutsche Name des strauchartigen Arbutus s. *Arctostaphylos uva ursi* (s. S. 197).

Bärme, syn. Hefe (s. d.).

Bäuchen s. bei Bleichen.

Bagrationit[2]). Ein von N. v. Kokscharow zu Ehren des Finders, des russischen Fürsten P. Bagration, benanntes Mineral von Achmatowsk am Ural. Es ist durch seine krystallographischen Verhältnisse bemerkenswerth; J. D. Dana und C. F. Naumann halten es für eine Abänderung des Allanit oder Orthit, womit die Krystallgestalten und andere Eigenschaften übereinstimmen. Es ist schwarz,

---

[1]) Lehrb. d. physik. u. theoret. Chem. v. H. Buff, H. Kopp u. F. Zamminer. Braunschw. 1857, S. 227. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXIII, S. 182.

Digitized by Google

mehr oder weniger glasartig glänzend, auf den Endflächen unvollkommen metallisch, undurchsichtig und giebt ein dunkelbraunes Strichpulver. Härte = 6,5, specif. Gewicht = 4,115. Blätterdurchgänge wurden nicht beobachtet, der Bruch ist uneben bis muschelig. Vor dem Löthrohre bläht sich das Mineral blumenkohlartig auf, kocht und schmilzt zu einer schwarzen glänzenden Kugel, die auf die Magnetnadel wirkt. Mit Borax leicht löslich zur durchsichtigen orangegelben Perle, die beim Erkalten bouteillengrün wird. Im Phosphorsalz ist es schwieriger löslich und zeigt ein Kieselskelet, beim Erkalten wird die Perle farblos. Analysirt wurde dieses Mineral bis jetzt noch nicht, um die Identität mit Allanit oder Orthit zu beweisen. *K.*

Baiérine, Baierit. Beudant gab diesen Namen dem Niobit von Bodenmais in Baiern (daher der Name) und dem von Limoges in Frankreich, wonach der Name nur als Bezeichnung der Varietät zu gelten hat, wenn man denselben überhaupt zu gebrauchen geneigt ist. *K.*

Baikalit nannte Blumenbach nach dem Fundorte, der Gegend am Baikalsee, eine grüne Abänderung des Diopsid (s. d. A.).

Balanophoreenharz. Der Holzkörper der Balanophoreen, einer parasitischen Pflanzenfamilie aus Java, enthält sehr viel von einem wachsartigen Harz, das sich wenig in Alkohol, leicht in Aether löst, es schmilzt bei etwa 100° C., löst sich in kalter Schwefelsäure, und wird durch Wasser daraus gefällt; Salpetersäure greift ihn erst in der Wärme an; seine Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C_{12}H_{10}O$ (Poleck[1]). *Fe.*

Baldrianöl s. Valerianöl.

Baldriansäure s. Valeriansäure.

Baldrianwurzel. Die Wurzel von *Valeriana officinalis*, ausgezeichnet durch ihren starken eigenthümlichen Geruch, enthält, nach Trommsdorf, in 100 Thln. etwa 1,6 Satzmehl, 16,3 Harz, 4,5 ätherisches Oel, ausserdem Gummi, Harze und Holzfaser. Nach Zeller geben 100 Thle. trockener Baldrianwurzel, je nach der Qualität, ob frisch u. s. w., 2 bis 3,5 Oel. *Fe.*

Balduin's Phosphor, hermetischer Phosphor, *Phosphorus sive magnes luminaris.* Der Alchimist und Amtmann zu Grossenhain in Sachsen Baldewein (latinisirt Balduinus, geb. 1632, gest. 1682) bemerkte zufällig, dass bis zur anfangenden Zersetzung der Säure calcinirter salpetersaurer Kalk, nachdem er den Sonnenstrahlen ausgesetzt war, die Eigenschaft hat im Dunkeln zu leuchten; man nannte das Präparat deshalb nach ihm Balduin'scher Phosphor. *Fe.*

Baleïn, Balaïne, Balenin. Saussure hatte früher dem Wallrath diesen dafür aber nicht gebräuchlichen Namen gegeben. v. Kerkhoff[2]) bezeichnete später damit die durch Behandeln mit Essigsäure und Fällen mit Ammoniak erhaltene reine Hornsubstanz des schwarzen Fischbeins, ein schwefelhaltender Körper, den Mul-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 179. — [2]) Repert. f. Pharm. Bd. XCVIII, S. 162.

Digitized by Google

der als ein Proteïn-Sulphamid bezeichnet; es enthält, nach ihm, in 100 Thln. 50,8 Kohlenstoff, 6,8 Wasserstoff, 15,7 Stickstoff, 23,1 Sauerstoff und 3,6 Schwefel.

Ballas-Rubin, Rubin-balais, Rubis-balais, Rubinballas wird von den Juwelieren der blassrothe bis röthlich weisse Spinell zum Unterschiede von dem echten Rubin, dem rothen Korund genannt. *K.*

Ballesterosit. Ein zu Ehren des um Spaniens Bergwesen verdienten Lopez Ballesteros benanntes Mineral [1]), von W. Schulz und A. Paillette unter diesem Namen als Species eingeführt. Es findet sich in hexaëdrischen Krystallen im Thonschiefer der Gegend um Ribadeo in Asturien und Mondonedo in Galicien in Spanien und ist wahrscheinlich nur eine Abänderung des Pyrit oder Schwefelkies. Ausser Eisen und Schwefel soll er etwas Zink und Zinn enthalten, die Farbe ist ähnlich der des Pyrit, das specif. Gewicht ist = 4,75 bis 4,90. *K.*

Ballon hat man mehr oder weniger kugelförmige Glasgefässe genannt, die zu mannigfachem Gebrauch dienen und darnach sehr verschiedene Form und Grösse haben. Die Ballons dienen als Vorlagen bei Destillationen aus Glasretorten, sie dienen auch zum Sieden von Flüssigkeiten, z. B. zur Bestimmung des specif. Gewichts u. s. w. Oft haben die Ballons ausser dem Halse noch eine oder mehrere Oeffnungen oder Tubulaturen. Grössere Ballons von Glas oder von Steingut dienen namentlich zum Transport und Aufbewahren von Säuren, Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w.

Balsam, canadischer, Canadischer Terpentin, *Baume du Canada*, stammt von der in Canada, Virginien und Carolina einheimischen *Abies balsamea*, Dec. (Familie der Coniferen). Er sammelt sich unter der Rinde der Bäume in blasenförmigen Anschwellungen, aus denen er durch Einschnitte gewonnen wird und kommt in kleinen irdenen Flaschen in den Handel. Er ist farblos oder schwach gelblich, ziemlich flüssig, jedoch zähe und fadenziehend; die trübe Beschaffenheit, die er im frischen Zustande zeigt, verliert er in der Ruhe bald und wird glasklar. Sein Geruch ist aromatisch, an Muskatnussöl erinnernd, sein Geschmack bitterlich und brennend. — Sein Lichtbrechungscoëfficient ist = 1,532; die Polarisationsebene des Lichtes lenkt er nach rechts (Biot). In Alkohol löst er sich nur unvollständig, mit Hinterlassung eines körnigen Harzes. Mit Wasser destillirt liefert er ein flüchtiges Oel von balsamischem Geruch, das in seiner Zusammensetzung mit gewöhnlichem Terpentinöl übereinstimmt (Wirzén) und wie dieses die Polarisationsebene des Lichtes nach links ablenkt (Biot). In dem Destillirgefässe bleibt ein, nach dem Erkalten, spröder Harzkuchen, der ein Gemenge mehrerer Substanzen ist. — In dünnen Lagen der Luft ausgesetzt trocknet er in 48 Stunden zu einem harten Firniss aus; auch in verschlossenen, nur zum Theil gefüllten Gefässen verdickt er sich allmälig, indem er zugleich eine goldgelbe Farbe annimmt.

Die näheren Bestandtheile des Canada-Balsams sind, obschon der-

[1]) v. Leonhard, Jahresber. 1851, S. 350.

Digitized by Google

selbe mehrfach untersucht worden ist, nicht mit Sicherheit bekannt. Nach einer älteren Angabe von Bonastre [1]) enthält er in 100 Theilen:

ätherisches Oel	18,6,
in Weingeist leicht lösliches Harz	40,0,
in Weingeist schwer lösliches Unterharz	33,0,
Kautschuk, und bittere in Wasser lösliche (Extractiv-) Stoffe	8,4.

Das schwerlösliche Harz beschreibt Bonastre als trocken, zerreiblich, beim Reiben sehr elektrisch werdend, von grösserem specif. Gewichte als Wasser und schwer schmelzbar.

Nach Caillot [2]), der die Terpentine von *Abies excelsa*, *Abies pectinata* und *A. balsamea* untersucht hat, den letzteren aber nur kurz erwähnt, enthält er, wie die beiden erstgenannten, ein neutrales, in Weingeist von 0,854 leicht lösliches, krystallisirbares, indifferentes Harz, das Abietin (s. d. Art.); das unlösliche Unterharz ist, nach Caillot, von dem der anderen Abies-Arten wenig oder nicht verschieden, weiss, pulverig, ohne deutliche Krystallform, ohne Wirkung auf Lackmus; in Steinöl und in Kalilauge ebensowenig löslich als in Alkohol von 0,824. — Ueber die Harzsäure, welche im canadischen Terpentin enthalten ist und demselben die Eigenschaft giebt mit Natronlauge eine weiche Seife zu bilden und durch $^1/_{16}$ seines Gewichtes gebrannter Magnesia zu einem consistenten Teige verdickt zu werden, hat Caillot nichts Näheres angegeben.

Zuletzt ist der Canada-Balsam von Wirzén [3]) untersucht worden, der die einzelnen daraus abgeschiedenen Stoffe der Analyse unterworfen, über ihre chemischen Eigenschaften jedoch nichts mitgetheilt hat. Siedender Alkohol von 0,833 löst, nach Wirzén, aus dem Harzgemenge, welches bei der Destillation des Balsams mit Wasser zurückbleibt, ein Alphaharz, das aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt wird und bei + 100° C. getrocknet, die Zusammensetzung $C_{40}H_{32}O_4$ hat. Die gefundenen Zahlen (in 100 Theilen 78,31 Kohlenstoff und 10,08 Wasserstoff) stimmen übrigens ebenso annähernd mit der Formel der Pininsäure ($C_{40}H_{30}O_4$). Der mit heissem Weingeist erschöpfte Rückstand löst sich in kaltem Aether theilweise auf; die gelbgefärbte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten das Betaharz, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{40}H_{29}O_7$ entspricht. — Den in Alkohol und Aether unlöslichen Antheil nennt Wirzén Gammaharz; den Resultaten einer Analyse zufolge soll derselbe nach der Formel $C_{30}H_{23}O_8$ zusammengesetzt sein. Nach Wirzén enthält der Balsam die genannten Bestandtheile annähernd in folgendem Verhältniss:

Aetherisches Oel	16,
Alphaharz	30,
Betaharz	33,
Gammaharz	20.

Die Harze beschreibt Wirzén sämmtlich als amorph und opak, was aber wohl nur der Darstellungsweise zuzuschreiben ist. Das Alphaharz insbesondere muss, nach Caillot's (früheren) Angaben, als ein

[1]) Journ. de Pharm. T. VIII, p. 574 (1822). — [2]) Journ. de Pharm. T. XVI, p. 436 (1830); Trommsdorf's neues Journal Bd. XXIII, S. 168; Pharmac. Centralblatt 1830, S. 337. — [3]) De Balsamis et praesertim de balsamo canadense Dissertatio, Helsingforsiae 1849; im Auszug im Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacie von Wiggers, IX. Jahrgang, S. 38.

Digitized by Google

Gemenge von krystallisirbarem Abietin mit einer gleichfalls krystallinischen Harzsäure betrachtet werden.

Der Canada-Balsam wird in der Optik angewandt und dient in einigen Ländern als Arzneimittel. Nach dem innerlichen Gebrauche desselben, so wie des ätherischen Oeles, nimmt der Harn einen Muskatgeruch an (Wirzén).

Einen dem Canadabalsam ganz ähnlichen, nur dunkler gefärbten Balsam liefert *Abies canadensis*, Link. Von anderen Terpentinen, die dem canadischen zuweilen substituirt werden, unterscheidet sich dieser im Allgemeinen durch seinen eigenthümlichen Geruch und die vollkommene Durchsichtigkeit bei fadenziehender Consistenz, sowie durch die Leichtigkeit, mit welcher er an der Luft erhärtet. Der sehr analoge Strassburger Terpentin (von *Abies pectinata*, Dec.) wird ausserdem an seinem Verhalten zum polarisirten Licht, das er nach links dreht, der venetianische (von *Larix europaea*, Dec.) an seiner leichten und vollkommenen Löslichkeit in gewöhnlichem Weingeist und seiner Indifferenz gegen gebrannte Magnesia erkannt. *E.*

Balsam de Mecca seu de Giléad, Meccabalsam; *Opobalsamum verum*, s. *zileadense*, *Baume de la Mecque*. Stammt von *Balsamodendron gileadense Kunth* (*Amyrideae*), einem strauchartigen Gewächse des glücklichen Arabiens. Es giebt wahrscheinlich drei Arten von Meccabalsam. Der schönste und theuerste, welcher höchst angenehm riecht, im Handel in bleiernen Flaschen vorkommt, aber fast nur im Orient verbraucht wird, soll in klaren, farblosen Tropfen aus den Blüthen schwitzen. Eine geringere Sorte fliesst freiwillig oder nach gemachten Einschnitten aus den jungen Aesten der Pflanze. Sie ist dünnflüssig, blassgelb, trübe wie Mandelsyrup und riecht sehr angenehm nach Rosmarin und Citronen. Der Geschmack ist bitterlich scharf. An der Luft erhärtet dieser Balsam allmälig ganz und wird durchsichtiger. Die dritte Sorte wird durch Auskochen des Holzes und der Zweige mit Wasser erhalten. Sie ist etwas dickflüssiger als Copaivabalsam, wird, in der Hand gerieben, seifenartig weiss und bildet, auf Wasser getropft, eine Haut, welche sich mit einer Federfahne leicht abnehmen lässt. Spiritus löst diesen Balsam nur theilweise und hinterlässt eine durchsichtige, wohlriechende Substanz, von welcher warmer Alkohol von 0,815 zwei Drittel auflöst. Der Rest ist eine flockige, fadenziehende Substanz.

Trommsdorff [1]) fand einen von Petersburg in den Handel gebrachten Meccabalsam zusammengesetzt aus ätherischem Oel 30,0 Procent; Hartharz 64,0 Procent; Weichharz 4,0 Procent und bitterem Farbstoff 0,4 Procent.

Das ätherische Oel war farblos, roch sehr angenehm und schmeckte scharf. Es war in Alkohol, Aether, Steinöl und fetten Oelen löslich und explodirte nicht mit Jod. Schwefelsäure löste es mit dunkelrother Färbung auf und verharzte es. Ebenso Salpetersäure. Alkalien wirkten nicht darauf.

Wurde der Destillationsrückstand mit starkem Alkohol in der Wärme behandelt, so löste sich das Hartharz auf, das weiche Harz blieb zurück. Jenes war honiggelb, durchsichtig, brüchig und leicht

---

[1]) Trommsdorff's neues Journal Bd. XVI, S. 62.

zu pulvern. Specif. Gewicht = 1,333. Es erweichte bei + 44° und schmolz vollständig bei + 90°. Ausser in Alkohol war es auch in Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich. Schwefelsäure löste dasselbe mit dunkelrother Farbe auf, concentrirte Salpetersäure bildete damit Oxalsäure und eine gelbe, salbenartige Substanz. Mit Alkalien gab es wahrscheinlich Verbindungen, welche in freiem Alkali unlöslich sind.

Das Weichharz war braun und klebrig, die Klebrigkeit verlor sich aber nach und nach. Es hatte weder Geruch noch Geschmack, erweichte nach dem Austrocknen bei + 100° C. und schmolz vollständig bei + 112° C. In fetten und flüchtigen Oelen war es löslich, aber nicht in Alkohol und Aether. Alkalien und concentrirte Schwefelsäure griffen es nicht an, Salpetersäure blähte es auf und machte es zerreiblich.

Bonastre[1]) hat auch den Meccabalsam untersucht. Er fand darin

flüchtiges, angenehm riechendes Oel	10,0
braunes, bitteres, in Wasser und Alkohol lösliches Extract .	4,0
saures, in Alkohol lösliches, nicht erhärtendes Harz . . .	70,0
weissgraues, steifes, in Alkohol schwer lösliches Harz . . .	12,0
eine saure Substanz und Unreinigkeiten	4,0.

Ein alter aus den ägyptischen Gräbern herrührender Balsam war nur in der Wärme flüssig und wohlriechend. Aetherisches Oel fand sich nicht mehr darin, aber freie Essigsäure; auch enthielt dieser Balsam krystallinische Körner, die in ihrem Verhalten mit dem krystallinischen Elemiharze Aehnlichkeit hatten.

Der Meccabalsam ist früher als Arzneimittel angewandt worden, jetzt aber seiner Seltenheit und Kostbarkeit wegen ausser Gebrauch. Im Orient steht er als innerlich stärkendes Heilmittel in grossem Ansehen.

Eine mögliche Verfälschung des Meccabalsams mit canadischem Terpentin lässt sich, nach Bonastre, daran erkennen, dass letzterer nach Abdestillation des Oels ein trockenes pulverisirbares Harz hinterlässt, was mit dem Meccabalsam nicht der Fall ist; auch wird der Meccabalsam selbst durch $^1/_8$ seines Gewichtes gebrannter Magnesia nicht verändert, während canadischer Terpentin mit noch kleineren Mengen fest wird. *(Wp.)* *E.*

Balsam de Tolu, Tolubalsam, *Baume de Tolu*, wird durch Einschnitte in den Stamm von *Myrospermum Toluiferum* Sprengel, (*Myroxylum Toluiferum* Richard) einem in den Gebirgen von Turbaco und Tolu und am Magdalenenstrome wachsenden Baume gewonnen. — Im frischen Zustande ist er gelblich, vollkommen durchsichtig und flüssig wie Terpentin (weisser Tolubalsam), verändert sich jedoch bei der Aufbewahrung ziemlich schnell, indem er eine röthlichbraune Farbe und steife Consistenz annimmt (schwarzer Tolubalsam) und wird zuletzt zu einer zerreiblichen Substanz von körnig krystallinischem Gefüge (trockener Tolubalsam). Er hat einen aromatischen Citron- und Jasmingeruch und einen süsslich gewürzhaften, etwas kratzenden Geschmack. In gelinder Wärme schmilzt er. In Alkohol löst er sich leicht und vollständig; schwieriger in Aether oder flüchtigen und nur unvollständig

---

[1]) Journ. de Pharm. T. XVIII, p. 94, 333; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. III, S. 147.

Digitized by Google

in fetten Oelen. An heisses Wasser tritt er Zimmt- und Benzoësäure ab, nebst ätherischem Oel. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Wärme zu einer rothen Flüssigkeit, ohne schweflige Säure zu entwickeln. Mit Kalilauge von 1,17 specif. Gewicht giebt er eine klare Lösung, die einen Nelkengeruch hat und an deren Oberfläche sich Oeltröpfchen abscheiden. — Mit Wasser destillirt, giebt er ein flüchtiges Oel in geringer, nach dem Alter des Balsams verschiedener Menge. Deville erhielt davon 0,2 Procent, Scharling 1 Proc. und wenn die Destillation durch Einleiten von Wasserdampf, der auf + 170° C. erhitzt war, vollendet wurde, noch 0,2 Proc. vom Gewichte des Balsams.

In Bezug auf die Zusammensetzung des Tolubalsams stimmen die Angaben verschiedener Chemiker nicht völlig überein. Frémy [1]), der denselben zuerst untersuchte, fand darin dieselben Bestandtheile wie im Perubalsam, also Zimmtsäure, Cinnameïn und Harz, das, obschon schwerer schmelzbar als Perubalsamharz, doch in seiner Zusammensetzung von diesem nur durch einen Mehrgehalt der Elemente des Wassers abwich. (Gefunden in 100 Thln.: 71,2 Kohlenstoff, 6,5 Wasserstoff, 22,3 Sauerstoff.) Frémy betrachtete hiernach den Tolubalsam als einen vollständiger veränderten Perubalsam. Da jedoch die späteren Untersuchungen zu ganz anderen Resultaten geführt haben, so ist zu vermuthen, dass der von Frémy untersuchte Balsam nicht wirklicher Tolubalsam gewesen ist.

Deville [2]) hat aus dem Tolubalsam folgende Substanzen dargestellt: 1. Tolen, einen flüssigen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{24}H_{18}$; 2. Benzoësäure und Zimmtsäure; 3. Cinnameïn; 4. Harz; 5. Benzoësäure-Aethyläther und 6. Benzoën (Toluol), einen flüssigen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{14}H_8$. Die beiden letzten sind Producte der trockenen Destillation. — Die verschiedenen Balsamsorten des Handels gaben dieselben Bestandtheile, doch wiegt in dem noch flüssigen Balsam die Benzoësäure vor, während der feste reicher ist an Zimmtsäure.

Das durch Destillation des Balsams mit Wasser und wiederholtes Cohobiren des wässerigen Destillats erhaltene Oel setzt an der Luft Benzoësäure ab und wird allmälig durch Verharzung fest. Es ist ein Gemenge mehrerer Substanzen. Beim Erhitzen derselben bis + 160° C. destillirt zunächst das Tolen, welches nach der Rectification mit Kali bei + 170° C. siedet. Nachdem das Tolen übergegangen, erscheinen in der Vorlage Krystalle von Benzoësäure und zuletzt bleibt in der Retorte ein zäher Rückstand, welcher auf Papier Flecke macht, von Alkalien theilweise aufgenommen wird und bei 340° C. nicht ohne Zersetzung flüchtig ist. Was bei 340° bis 350° C. übergeht, hat die Zusammensetzung des Cinnameïns. Vielleicht enthält das rohe Tuluol noch andere Körper. Sammelt man nämlich bei der Rectification die letzten Antheile, welche bei 180° C. übergehen, so zeigen diese die Zusammensetzung eines Tolenhydrates. Die erhaltene Benzoësäure ist ferner vielleicht nur aus einem flüchtigen, mit dem Benzoylwasserstoff isomeren Körper neugebildet.

Die freien Säuren können dem Balsam entweder durch siedendes

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXX, p. 180; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 338; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 244. Berzelius' Jahresber. XX, S. 396. — [2]) Journ. de Pharm. T. XXVII, p. 636; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. III, p. 151; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 304; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXV, S. 321; Berzelius' Jahresber. Bd. XXIII, S. 349.

Digitized by Google

Wasser, das beim Erkalten vorzugsweise Zimmtsäure ausscheidet, oder durch alkalische Laugen entzogen werden. Behandelt man den Balsam, besonders solchen, der sehr zähe ist, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, so färbt er sich ziegelroth und man erhält eine grüngelbe Flüssigkeit, aus welcher Chlorcalcium Harzkalk und kohlensauren Kalk niederschlägt. Die entfärbte Flüssigkeit lässt dann auf Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag fallen, der in seiner Zusammensetzung mit der Benzoësäure übereinstimmt. — Wird der Balsam in Kalilauge gelöst und die mit Wasser verdünnte Lösung, von welcher die aufschwimmenden Tröpfchen von Tolen mit Fliesspapier weggenommen werden, mit Kohlensäure übersättigt, so scheidet sich ein Theil des Harzes ab; der gelöste Rest desselben wird durch Chlorcalcium gefällt. Der Niederschlag, ein Gemenge von Harz, kohlensaurem Kalk und einer Verbindung von Harz mit Kalk, wird abfiltrirt und dient zur Darstellung des Harzes; aus dem Filtrat wird durch Salzsäure ein Gemenge von Zimmtsäure und Benzoësäure niedergeschlagen, welche aus heissem Weingeist gesondert krystallisiren. Das Harz des Tolubalsams entspricht der Formel $C_{36}H_{20}O_{10}$. Zur Reindarstellung desselben wird der oben erwähnte Rückstand mit Salzsäure behandelt, das abgeschiedene Harz zur Entfernung von anhängendem Oel in Alkohol aufgelöst und durch Wasser wieder niedergeschlagen. Nach dem Trocknen stellt es dann ein rosenrothes Pulver von Vanillegeruch dar. Bei 100° C. erweicht es noch nicht. Es ist sehr hygroskopisch und verändert seine Farbe bei Luftzutritt leicht; durch rauchende Salpetersäure wird es entzündet.

Wenn man den bei der Destillation des Tolubalsams mit Wasser bleibenden harzigen Rückstand zuerst an der Luft erhitzt bis er ruhig fliesst, und dann in einer geräumigen Retorte einer starken Hitze aussetzt, so geht unter regelmässigem Kochen eine farblose zähe, in der Vorlage krystallisirende Substanz über. Die Destillation wird nun durch starkes Aufblähen des Retorteninhaltes schwierig; doch geräth derselbe bei öfterem Schütteln der Retorte unter gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur nochmals in ruhigen Fluss. Es entwickelt sich viel Gas, wenig Wasser und zuletzt geht eine farblose dünnflüssige, aber schwere Flüssigkeit über. In der Retorte bleibt mit unzersetztem Harz gemengte Kohle. — Die Gase sind ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure; die krystallinische Substanz, durch Pressen zwischen Papier von anhängendem Oel befreit, ist nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol fast reine Benzoësäure mit etwas Zimmtsäure. — Der flüssige Antheil besteht aus Benzoën (Toluol) und Benzoësäure-Aethyläther.

Das Benzoën erhält man rein, wenn der bei der Rectification des Rohproductes unter + 180° C. übergehende Antheil für sich aufgefangen und wiederholt mit Kali destillirt wird, wobei man nur das bis 130° C. Uebergehende aufsammelt. Nach dem Austrocknen mit Chlorcalcium zuletzt für sich rectificirt, hat es den Siedepunkt 108° C. (s. d. Art. Toluol).

Der über 180° C. siedende Rückstand des Rohproductes wird anhaltend auf 200° C. erhitzt, um einen Rückhalt von Tolen zu entfernen, sodann wiederholt destillirt, indem man jedesmal nur die ersten zwei Drittel des Destillats sammelt und zuletzt mit Bleioxyd digerirt, um aufgelöste Benzoësäure wegzunehmen. Das vom Bleioxyd abgegossene, für sich rectificirte Oel, siedet bei 208° bis 209° C. und zeigt

Digitized by Google

die Zusammensetzung und Eigenschaften des Benzoësäure-Aethyläthers ($C_4H_5O.C_{14}H_5O_3$).

Nach E. Kopp [1]) enthält der Tolubalsam weder Cinnameïn noch Benzoësäure, sondern nur die folgenden Substanzen: 1) Tolen, für welches er die Formel $C_{10}H_8$ vorzieht; 2) Zimmtsäure; 3) ein in Weingeist leicht lösliches Alphaharz $= C_{36}H_{19}O_8$; 4) ein in Weingeist schwer lösliches Betaharz $C_{36}H_{20}O_{10}$.

Das Alphaharz ist braun, durchscheinend, glänzend, in der Kälte zerreiblich; das Pulver backt schon bei + 15° C. zusammen und schmilzt bei 60° C. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Kalilauge. Concentrirte Schwefelsäure färbt es purpurroth. In Kalilauge gelöst und der Luft ausgesetzt, oxydirt es sich leicht und verwandelt sich in Betaharz. Bei der trockenen Destillation liefert es Toluol und Benzoësäure.

Das Betaharz ist bräunlich, glanzlos, ohne Geruch und Geschmack und schmilzt erst über 100° C. In Alkohol und Aether ist es schwerlöslich; in Kalilauge löst es sich mit brauner Farbe, durch Schwefelsäure wird es violett gefärbt. Es ist beständiger als das Alphaharz.

Das Gemenge beider Harze liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure an flüchtigen und gasförmigen Producten Kohlensäure, salpetrige Säure, Stickoxyd, Bittermandelöl, Blausäure und etwas Benzoësäure. Im Rückstande bleibt eine gelbe Masse, bestehend aus Benzoësäure und einem gelben harzigen Farbstoff, der die erstere am Krystallisiren hindert und von dem sie nur durch Sublimation getrennt werden kann. Das Harz lieferte auf diese Weise ungefähr ein Drittel seines Gewichts an reiner Benzoësäure.

Nach Scharling's [2]) neuerer Untersuchung enthält der Tolubalsam allerdings, wie Deville gefunden hatte, sowohl Benzoësäure als Zimmtsäure, die durch kohlensaures Natron ausgezogen werden können; ferner Tolen und ein oder mehrere Harze. Cinnameïn liess sich dagegen nicht nachweisen.

Werden, nach Scharling, die Harze des Tolubalsams mit der Hälfte ihres Gewichts gestossenen Bimssteins gemengt und in der Retorte noch mit einer Lage von Bimsstein überdeckt, so geht die trockene Destillation ruhig und ohne alles Aufblähen von Statten. 16 Theile Harz gaben so, zuletzt bis zum Rothglühen erhitzt, 2 Thle. einer wässerigen Flüssigkeit und 5 Thle. eines öligen Liquidums, das schwerer war als Wasser und bei der fractionnirten Destillation in Toluol, Phenol und einen über 198° C. siedenden Antheil zerfiel. Letzterer konnte nicht von constantem Siedepunkt erhalten werden, und gab bei der Analyse Zahlen, welche zwischen denen des Benzoësäure-Aethyläthers und des Benzoësäure-Methyläthers in der Mitte liegen; allein bei der Zersetzung durch Kalilauge wurde daraus nicht Alkohol, sondern Holzgeist erhalten. Demnach liefert die trockene Destillation der Harze Toluol, Phenol und Benzoësäure-Methyläther ($C_2H_3O.C_{14}H_5O_3$).

Ueber die Bildungsweise des Tolubalsams fehlt es an einer siche-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XX, p. 379; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 372; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 326; Pharm. Centralbl. 1847, S. 433; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 786.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 68; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 420; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVII, p. 385; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 627.

Digitized by Google

ren Vorstellung. Deville betrachtet als primitive Bestandtheile des Balsams Tolen, Cinnameïn und vielleicht einen mit dem Benzoylwasserstoff isomeren Körper; er hält ferner für wahrscheinlich, dass der bei der trockenen Destillation der Harze von ihm erhaltene Benzoësäure-Aethyläther, $C_{18}H_{10}O_4$, schon in der Pflanze gebildet wird und durch Sauerstoffaufnahme in das Harz $C_{18}H_{10}O_5$ übergeht.

Kopp hält das Alphaharz $C_{36}H_{19}O_8$ oder die Substanz, woraus sich dieses bildet, für ursprünglich vorhanden. Durch Oxydation würde das Alphaharz Zimmtsäure, Betaharz und Wasser liefern:

$$C_{36}H_{19}O_8 + 2O = C_{18}H_8O_4 + C_{18}H_{10}O_5 + HO.$$

Aus dem Betaharz könnte sich Benzoësäure bilden:

$$C_{18}H_{10}O_5 = C_{14}H_6O_4 + 2HO + C_4H_2.$$

Der abgeschiedene Kohlenwasserstoff würde vielleicht zur Bildung des Tolens Anlass geben (Kopp).

Scharling nimmt dagegen an, dass alle andere Bestandtheile des Balsams sich aus dem Tolen bilden, da sich dies an der Luft leicht verharzt und eine saure Reaction annimmt. Für diese Ansicht fehlt es insofern noch an einem vollgültigen Beweise, als das von Scharling aus dem Tolen erhaltene Harz in Zusammensetzung und Eigenschaften von den Harzen des Tolubalsams verschieden und die Natur der gleichzeitig gebildeten Säure nicht ermittelt ist.

Der Tolubalsam dient als innerliches Arzneimittel (früher zu Brusttäfelchen, zu der *Tinctura* und dem *Syrupus balsami de Tolu* u. s. w.) und zu Parfümerien. Er soll mit flüssigem Storax, mit Liquidambor und mit canadischem Terpentin verfälscht werden, zuweilen auch schon durch Wasser extrahirt vorkommen. Der reine Balsam ist durch seine Durchsichtigkeit im frischen Zustande, durch den Geruch und die Abwesenheit von Wasser, durch seine vollkommene Löslichkeit in Kalilauge von 1,17 und in Alkohol, so wie durch sein Verhalten zu Schwefelsäure, hinreichend charakterisirt. *(Wp.) E.*

Balsam, peruvianischer; *balsamum peruvianum, bals. indicum.* Im Handel kommen unter diesem Namen mehrere Balsame vor, die lange Zeit irrthümlich dem *Myroxylum peruiferum*, L., zugeschrieben worden sind, nach Warsciewicz und Ure Skinner's Angaben [1]) aber von einigen nur an der Balsamküste bei der Stadt San Sonate im centralamerikanischen Freistaat San Salvador und nicht in Peru vorkommenden Myroxylum-Arten, besonders *M. Pereirae Royle*, vielleicht auch *M. punctatum* und *myrtifolium* abstammen. Man unterscheidet

1. weissen peruvianischen Balsam. Weisser Balsam von San Sonate oder San Salvador. Er wird, nach Pereira, aus den Früchten der genannten Bäume auf die Weise gewonnen, dass man dieselben von den Flügeln und dem äusseren und mittleren Theile der Fruchthülle befreit und den innersten Theil, der zwei mit flüssigem Balsam gefüllte Schläuche führt, zusammen mit dem öligen Samen auspresst. Der so erhaltene Balsam ist blassgelb, dicklich, trübe und körnig und besitzt einen angenehmen Melilotgeruch. In der Ruhe scheidet sich daraus eine feste krystallinische Schicht ab. In Alkohol und Aether löst er sich in der Kälte nur unvollständig, in der Wärme zum grössten Theil; die alkoholische Lösung setzt in der Ruhe Krystalle eines in-

---

[1]) Pharm. Journ. and Transactions Vol. X, p. 280 and 280; Pharm. Centralbl. 1851, S. 222 u. 238.

Digitized by Google

differenten Körpers ab, der von Stenhouse untersucht und Myroxocarpin genannt worden ist (s. d. Art.). Die krystallinische Ablagerung im Balsam scheint aus demselben Körper zu bestehen. Der ätherische Auszug des Balsams hinterlässt beim Verdunsten ein Gemenge von Harz und fettem Oel. — Mit Wasser destillirt liefert dieser Balsam Spuren flüchtigen Oels und einer flüchtigen Säure (Scharling). — Nach Guibourt kommt noch ein anderer weisser Perubalsam vor, der mit Liquidambor identisch ist.

2. Trockener peruvianischer Balsam, *Balsamum peruvianum siccum*, *Opobalsamum siccum*, soll aus dem Vorhergehenden durch Erhärten an der Luft entstehen. Nach Weddel fliesst er aus dem Stamme einer Myroxylum-Art freiwillig aus. Er ist röthlichgelb, durchscheinend, hart, besitzt einen aromatischen Geruch und der Vanille ähnlichen Geschmack, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt mit russender Flamme. Trommsdorf [1]) fand in demselben in 100 Thln.:

Benzoësäure (wahrscheinlich Zimmtsäure)	12,0,
ätherisches Oel	0,2,
trockenes Harz	88,0.

3. Schwarzer Perubalsam, schwarzer Balsam von San Salvador oder San Sonate, *Bals. peruvianum seu indicum nigrum*, *Baume du Pérou noir*. Der gewöhnliche Perubalsam ist seit 1580 in Europa durch Monardes bekannt. Man glaubte früher, dass, während der weisse Balsam freiwillig ausfliesse, der schwarze durch Auskochen erhalten werde. Nach neueren Angaben wird er aus den genannten Myroxylum-Arten erhalten, indem man die Rinde der Bäume stellenweise so ablöst, dass sie oben mit dem Stamme verbunden bleibt, dann zwischen Rinde und Holz wollene Tücher schiebt und den Baum durch umgelegtes Feuer erwärmt. Nach mehreren Tagen werden die mit Balsam imprägnirten Tücher ausgepresst, mit Wasser ausgekocht und der Balsam noch durch mehrstündiges Kochen unter Wasser von einem fest gebundenen Wassergehalte befreit. Derselbe wird dann vom Wasser geschieden, durch Coliren von zufälligen Unreinigkeiten befreit und über Peru, woher der Name, in den Handel gebracht. Sallé und Berluz sprachen die Ansicht aus, dass er von einer Liane stamme, welche sich nur in einem beschränkten Bezirk von Guatimala finde. Die den Kern der Frucht dieses Baumes umgebende Hülle enthält zwei Schläuche, in deren jedem sich etwa 40 bis 50 Centigramm Balsam fertig gebildet vorfinde. Peruanischer Balsam heisst er, nach ihnen, bloss deshalb, weil er von Peru aus in den Handel kommt. Frisch soll er sehr dünnflüssig und dunkelbraun sein.

Guibourt stellt obige Angaben in Abrede. Nach den ihm zugekommenen Nachrichten wird der Perubalsam auf der Küste von San Sonate durch Einschnitte in den Stamm einer Myrospermum-Art gewonnen. Die Früchte dieses Baums enthielten zwar auch im Mesocarpium ein wenig gelblichen Balsam, doch würde die Quantität desselben für den Handel längst nicht ausreichen. Der Balsam ist dickflüssig, nicht klebrig, dunkelbraun, in Masse undurchsichtig, in dünnen Lagen mit braunrother Farbe durchsichtig und vollkommen klar. Sein specif. Gewicht beträgt 1,15. An der Luft verdickt er sich allmälig, ohne fest zu werden. Sein Geruch ist angenehm, der Vanille

[1]) Trommsdorf's neues Journal Bd. II. S. 80.

Digitized by Google

ähnlich, sein Geschmack bitter und anhaltend kratzend; er zeigt eine saure Reaction, 1000 Thle. Balsam sättigen ungefähr 75 Thle. krystallisirtes kohlensaures Natron. Erhitzt lässt er sich entzünden und brennt mit russender Flamme. Mit Wasser destillirt, giebt er kein flüchtiges Oel; im Destillate findet sich Zimmtsäure, die im Balsam im freien Zustande enthalten ist und demselben durch wiederholtes Behandeln mit Wasser, das ihn nicht weiter verändert, oder durch kohlensaures Natron entzogen werden kann. — Mit absolutem Weingeist mischt er sich in jedem Verhältniss, doch ist die Lösung nicht vollkommen klar und scheidet in der Ruhe eine flockige Substanz ab. Schwächerer Weingeist löst ihn schwieriger und hinterlässt einen Rückstand von Harz. Auch in Aether und in seinem mehrfachen Gewichte fetter und flüchtiger Oele löst er sich nur unvollständig. Mit $^1/_8$ seines Gewichtes fetter Oele, sowie mit $^1/_4$ Copaivabalsam lässt er sich ohne Trübung mischen; bei einem etwas stärkeren Zusatz derselben bilden sich jedoch wieder zwei Schichten. — Schwefelsäure verwandelt ihn unter Entwickelung von schwefliger Säure in eine dicke rothe Masse; Salpetersäure wirkt nur in der Wärme auf ihn ein, wobei salpetrige Dämpfe und Blausäure auftreten; nach dem Verdampfen der Mischung bleibt eine braungelbe, bittere, in Wasser lösliche Substanz. — Werden zwei Volume Balsam mit drei Volumen einer Kalilauge von 1,3 specif. Gewicht gelinde erwärmt, so bilden sich zwei flüssige Schichten: eine obere von bräunlich gefärbtem Oel (Perubalsamöl) und eine untere dunkele wässerige, in welcher Zimmtsäure, Harze und färbende Materien an Kali gebunden gelöst sind. 4 Thle. Balsam geben mit 1 Thle. Kalihydrat, in 1 Thl. Wasser gelöst, eine seifenartige Mischung (Lichtenberg, Stoltze). Der trockenen Destillation unterworfen, beginnt er bei 287° C. zu sieden und liefert, unter fortwährendem Steigen der Temperatur, ein durch Zersetzungsproducte gefärbtes Oel; in der Retorte bleibt zuletzt eine poröse Kohle.

Der Perubalsam ist wiederholt untersucht worden. Stoltze[1]) fand als wesentliche Bestandtheile desselben Perubalsamöl, zwei verschiedene Harze und Benzoësäure, wofür er die zur Zeit seiner Untersuchung (1824) noch unbekannte Zimmtsäure hielt. Nach ihm enthalten 100 Thle. des Balsams:

Perubalsamöl	69,0,
Benzoësäure (Zimmtsäure) . . .	6,4,
in Alkohol leicht lösliches Harz .	20,7,
in Alkohol schwer lösliches Harz	2,4,
Extractivstoff	0,6,
Feuchtigkeit	0,9.

Zur Darstellung der Harze behandelt man, nach Stoltze, den Balsam mit 6 Thln. 75procentigen Weingeistes, der das schwerlösliche Harz zurücklässt. Die weingeistige Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit 12 Thln. Olivenöl gemischt, worin sich das Perubalsamöl und ein Theil der (Zimmt-) Säure lösen; das ausgeschiedene Harz wird nochmals mit Olivenöl behandelt, sodann in 70procentigem Weingeist gelöst, in der Lösung noch enthaltene (Zimmt-) Säure durch kohlensaures Kali neutralisirt und der Alkohol zuletzt unter Zusatz

[1]) Berliner Jahrb. f. Pharm. Bd. XXV, S. 24; Brandes' Archiv Bd. VIII, S. 91.

Digitized by Google

von Wasser verdunstet. Das abgeschiedene Harz wird gewaschen und dann durch gelindes Schmelzen wasserleer erhalten.

Das leichtlösliche Harz ist fest, dunkelbraun, geruchlos und erst über 100° C. schmelzbar; in Wasser, Aether und fetten Oelen unlöslich, leicht löslich in absolutem und wässerigem Alkohol, sowie in kaustischen Alkalien.

Das schwerlösliche Harz ist schwarzbraun, zerreiblich; es schmilzt in gelinder Wärme unter Verbreitung eines Benzoëgeruchs; in Aether, gewöhnlichem Alkohol und fetten Oelen ist es unlöslich; in kochendem absoluten Alkohol löst es sich, scheidet sich aber beim Erkalten zum Theil wieder ab. Auch in kaustischen Alkalien löst es sich nur in der Wärme.

W. Richter [1]), der den Perubalsam ebenfalls untersuchte, erkannte in dem durch Kali abgeschiedenen Oele einen leicht erstarrenden, in 75procentigem Alkohol schwer löslichen Antheil, den er Myroxylin, und einen flüssigen, in schwachen Weingeist leicht löslichen, den er Myriospermin nannte (s. d. Art.). In der von dem Oele getrennten alkalischen Flüssigkeit sollen, nach ihm, sieben weitere Körper enthalten sein, nämlich: Benzoësäure, Myroxylinsäure, Myriosperminsäure, $_a$Harzsäure, $_b$Harzsäure, ein krystallinisches Myroxoïn und ein öliges Perubalsamaromin. — Die folgenden gründlicheren Untersuchungen haben diese Angaben jedoch nicht bestätigt.

Fremy [2]) fand in dem Perubalsam folgende Substanzen in wechselndem Verhältniss: Perubalsamöl, das er Cinnameïn nennt, einen krystallisirbaren Stoff (Metacinnameïn), Zimmtsäure und Harz. Löst man, nach Frémy, den Balsam in Alkohol und setzt eine weingeistige Kalilösung zu, so schlägt sich eine Verbindung von Harz mit Kali nieder und das Cinnameïn oder Perubalsamöl bleibt in Auflösung. Durch Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser scheidet das letztere sich ab; die vorhandene Zimmtsäure aber bleibt in der wässerig-weingeistigen Flüssigkeit an Kali gebunden. Man reinigt das Oel von beigemengtem Harz durch Auflösen in Steinöl und Verdampfen des letzteren; durch starke Abkühlung und Wiederauflösen in schwachem Alkohol wird das krystallinische Metacinnameïn, welches sich aber nicht in jedem Balsam findet, abgeschieden (s. Cinnameïn).

Die in dem Balsam enthaltenen Harze sind von Frémy nicht näher beschrieben worden. Eines derselben fand er in seiner Zusammensetzung übereinstimmend mit dem aus Cinnameïn durch die Einwirkung der Schwefelsäure gebildeten; ein anderes war davon nur durch einen Mindergehalt in den Elementen des Wassers verschieden.

Auf diese Thatsachen gestützt, hat Frémy die Ansicht ausgesprochen, dass Cinnameïn und Metacinnameïn als die ursprünglichen Bestandtheile des Perubalsams zu betrachten sind; die Zimmtsäure ist das Oxydationsproduct des Metacinnameïns, die Harze sind Hydrate des Cinnameïns; es folgt hieraus, dass die Zusammensetzung des Balsams sich mit seinem Alter ändern muss, und es erklärt sich nicht nur, wie in dem durch Kochen mit Wasser gewonnenen Balsam überhaupt Zimmtsäure enthalten sein kann, sondern auch, dass dieselbe in altem

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIII, S. 167.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXX, p. 180; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 324; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 230.

Digitized by Google

Balsam reichlich genug vorhanden ist, um sich daraus krystallinisch abzuscheiden.

Plantamour[1]) zerlegte den Perubalsam durch eine wässerige Kalilauge und fand, wie Frémy, Zimmtsäure und Cinnameïn, welches letztere er durch Schütteln mit Wasser und wiederholtes Auflösen in Alkohol und Verdunsten der Lösung von beigemengtem Harz reinigte; allein es gelang nicht durch Abkühlung festes Metacinnameïn daraus zu erhalten. — Mit alkoholischer Kalilösung bildet es eine gelbe, weiche, wohlriechende Seife, bei deren Auflösung in Wasser sich eine Oelschicht abschied. Beim Destilliren der Mischung ging zuerst ein schweres, klares, aromatisches Oel über; wurde die Destillation unter Zusatz von Wasser fortgesetzt, so kam später eine leichte Flüssigkeit von weniger aromatischem Geruch.

Die schwere Flüssigkeit hatte nach der Rectification über Chlorcalcium die Zusammensetzung des Zimmtsäure-Aethyläthers, $C_{22}H_{12}O_4$, und wurde von Plantamour dafür gehalten, obschon der beobachtete Siedepunkt 205° C. nicht mit dem des wirklichen übereinstimmt. Uebrigens liess Plantamour unentschieden, ob diese Verbindung im Balsame präexistire oder aus der Zimmtsäure und dem angewandten Alkohol unter so ungewöhnlichen Umständen neugebildet sei.

Das leichte Liquidum entsprach dem Peruvin, welches Frémy durch Zersetzung von Cinnameïn erhalten hatte. — Der trockene Rückstand in der Retorte gab, in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, zuerst einen Niederschlag von Zimmtsäure; durch Abdampfen der Mutterlauge schieden sich später blumenkohlähnliche Krystalle einer anderen Säure ab, durch grössere Löslichkeit, sowie durch Schmelz- und Siedepunkt von der Zimmt- und der Benzoësäure verschieden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_6O_4$; Plantamour nannte sie Kohlenbenzoësäure (s. d. Art. 1ste Aufl. Bd. IV, S. 449).

Nach Kopp[2]) sind Cinnameïn und Metacinnameïn nichts Anderes als die flüssige und feste Modification des Styracins, das Peruvin daher mit Styron identisch. Kohlenbenzoësäure konnte er nicht auffinden.

Wieder andere Resultate erhielt Scharling[3]). Nach ihm hat das aus verschiedenen Perubalsamsorten dargestellte Cinnameïn nicht dieselbe Zusammensetzung. Er stellte es auf folgende Weise dar. Der Balsam wurde zuerst mit kohlensaurem Natron, dann wiederholt mit Wasser ausgekocht, wornach der zimmtsäurefreie Rückstand sich in ein festes Harz und ein flüchtiges Oel schied. Letzteres lieferte, in einem Strom bis zu 170° C. erhitzten Wasserdampfes destillirt, ein Cinnameïn von der Zusammensetzung $C_{30}H_{15}O_4$, das in der Kälte nur wenig Metacinnameïn ausschied und bei der Destillation mit Kalilauge in Zimmtsäure und ein Peruvin von der Zusammensetzung $C_{12}H_9O_2$ zerfiel. — Aus einer anderen Sorte von Balsam wurde dagegen nach demselben Verfahren ein Cinnameïn erhalten, das leichter Krystalle abschied, die auch Styracin enthielten. Dies Cinnameïn hatte die Zusammensetzung $C_{32}H_{14}O_4$; mit Kalilauge destillirt, lieferte es neben einem

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 329; Bd. XXX, S. 341.

[2]) Compt. rend. par Gerhardt et Laurent, 1850, p. 162; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 358. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 168; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 420; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 629.

Digitized by Google

nicht weiter untersuchten krystallinischen neutralen Körper ein in Wasser leicht lösliches Peruvin, $C_{14}H_8O_2$, das folglich mit dem Benzilalkohol identisch oder isomer ist.

Scharling[1]) hat ferner Versuche angestellt, um die Frage zu entscheiden, ob der Balsam den von Plantamour beschriebenen Aether fertig gebildet oder seinen Bestandtheilen nach enthalte, oder ob zur Bildung desselben die Gegenwart von Alkohol erforderlich sei. — Die Destillation des Balsams mit Wasser lieferte, auch wenn der Siedepunkt durch Zusatz von Kochsalz oder Chlorzink erhöht wurde, nur Spuren flüchtiger Producte. Wurde dagegen 1 Thl. Balsam mit 2 Thln. Kalilauge von 1,3 specif. Gewicht nach 24stündiger Digestion destillirt, so gingen mit den Wasserdämpfen zwei ölige Körper über, die durch fractionnirte Destillation getrennt werden konnten. Der specifisch leichtere schien Peruvin zu sein; der specifisch schwerere hatte, übereinstimmend mit Plantamour's Angaben, den Geruch des Zimmtsäure-Aethyläthers und den Siedepunkt 205° C.; mit gepulvertem Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff bildete er eine Salzmasse, deren Lösung mit Blei- und Kupfersalzen die Reactionen der Xanthogensäure zeigte. Da andere zusammengesetzte Aether, wie Essigäther, dieselbe Reaction gaben, so hält es Scharling für bewiesen, dass diese schwerere Flüssigkeit wirklich Zimmtsäure-Aethyläther ist, der demnach erst durch die Einwirkung der wässerigen Kalilauge aus einem der Bestandtheile des Balsams gebildet wurde. Da aber der wirkliche Zimmtsäureäther den Siedepunkt 266° C. hat, so ist die wahre Natur des aus dem Perubalsam erhaltenen Körpers noch ebenso dunkel, als seine Entstehungsweise in Plantamour's und Scharling's Versuchen.

Unterwirft man das Perubalsamharz, mit Bimsstein gemengt, der trockenen Destillation, so erhält man, nach Scharling, Benzoësäure, ein wässeriges und ein öliges Destillat. Wird letzteres für sich destillirt, so geht bis 175° C. ein specifisch leichtes Oel über; später kommt eine schwere Flüssigkeit, die im Wasser zu Boden sinkt. Aus dem leichten Oele erhält man durch wiederholtes Rectificiren mit Kalilauge und zuletzt über Kalihydrat reines Cinnamol, $C_{16}H_8$. Der specifisch schwere Antheil besteht, nach Scharling's Vermuthung, aus Benzoësäure-Methyläther und Phenol. Mit Kalilauge destillirt liefert er Holzgeist.

Von den angeführten drei Arten peruvianischen Balsams findet nur der zuletzt beschriebene schwarze in der Heilkunde als innerliches und äusserliches Arzneimittel, ferner in Chocoladefabriken als Surrogat für Vanille und in der Parfümerie Anwendung. — Bei dem innerlichen Gebrauche des Balsams tritt im Harn Hippursäure auf nebst einem anderen Stoff, der dem Harn die Eigenschaft ertheilt, mit Salzsäure erhitzt eine blutrothe Färbung anzunehmen (Wöhler und Frerichs).

Zuweilen kommt der Perubalsam verfälscht vor. Man erkennt 1. beigemengte fette Oele an der Unlöslichkeit derselben in starkem Alkohol; 2. Alkohol und flüchtige Oele an dem erniedrigten Siedepunkt; auch gehen alle flüchtigen Stoffe bei der Destillation mit Wasser

---

[1]) Oversight af kongl. danski Videnskabernes Forhandlingar 1849, p. 9; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 230; Pharm. Centralbl. 1850, S. 791; Jahresber. v. Liebig u. Kopps 1849, S. 449.

Digitized by Google

in das Destillat über; 3. Copaivabalsam und Terpentin am Geruch beim Erhitzen; sie liefern ferner bei der Destillation mit Wasser ebenfalls flüchtiges Oel; 4. Zuckersyrup und alle in Wasser lösliche Substanzen daran, dass das Volumen eines so verfälschten Balsams sich beim Schütteln mit Wasser vermindert, was bei reinem Balsam nicht merklich stattfindet. — Zuckersyrup macht überdies den Balsam trübe.
(Wp.) E.

Balsame, künstliche, verdanken ihre Benennung einer gewissen, häufig sehr geringen Analogie mit natürlichen Balsamen in Bezug auf Consistenz, Geruch und ähnliche Eigenschaften oder auf ihre wirklichen und vermeinten Heilkräfte. Es gehören hierher zahlreiche, meist zum äusserlichen Gebrauch bestimmte Arzneimittel, denen kein anderer gemeinschaftlicher Charakter zukommt. So ist *Balsamum Opodeldoc* eine weingeistige, freies Ammoniak enthaltende Seifenlösung, *Balsamum Arcaei* eine Elemiharz enthaltende Salbe, *Balsamum vitae Hoffmanni* eine alkoholische Lösung ätherischer Oele, *Bals. sulphuris* schwefelhaltiges Oel u. s. w. *E.*

Balsame, natürliche. Die Benennung Balsam, womit man ursprünglich das aromatische ölig-harzige Product des Balsamstrauches (*Balsamodendron gileadense*), den Meccabalsam, bezeichnete, ist später nach Analogie äusserer Eigenschaften oder auch der Anwendung auf eine grosse Zahl von festen oder flüssigen Pflanzenproducten der verschiedensten Abstammung und Zusammensetzung übertragen worden, die nur darin übereinstimmen, dass sie einen aromatischen Geruch haben, im Pflanzenkörper entstehen und aus demselben freiwillig oder durch Einschnitte ausfliessen.

Um mit dem Namen einen Begriff zu verbinden, haben die deutschen Pharmacognosten denselben auf die natürlichen dickflüssigen Gemische von Harzen mit flüchtigen Oelen beschränkt; in Frankreich versteht man darunter sogar nur Harze mit einem Gehalt von freier Zimmt- oder Benzoësäure, ohne Rücksicht auf Consistenz oder das Vorhandensein von flüchtigem Oel. — Nach der ersten umfassenderen Definition reihen sich die bekannteren Balsame nach Analogie der Bestandtheile in zwei Gruppen, von denen die eine die zimmt- oder benzoësäurehaltigen: Tolu- und Perubalsam, Liquidambor, festen und flüssigen Storax; die zweite die ölig-harzigen: Copaiva- und Meccabalsam, den Terpentin von Chio (Familie der Cassuvieen) und die Terpentine der Coniferen umfasst.

Die Glieder der ersten Gruppe sind, mit Ausnahme des Tolubalsams, durch den Gehalt an neutralen, den Fetten in ihrer Zusammensetzung ähnlichen Körpern ausgezeichnet, welche als die in der Pflanze ursprünglich gebildete Verbindung angesehen werden können, woraus durch Aufnahme von Sauerstoff oder der Elemente des Wassers die übrigen Bestandtheile hervorgegangen sind.

Die Glieder der zweiten Gruppe, wesentlich nur aus flüchtigem Oel und Harz bestehend, zeigen zum Theil hinsichtlich der Eigenschaften ihrer Bestandtheile eine grosse Uebereinstimmung. Die Harze derselben lassen sich meistens als schon im Pflanzenorganismus gebildete Oxydationsproducte oder Hydrate des ätherischen Oeles betrachten.

Als Product der trockenen Destillation liefern einige Balsame der ersten Gruppe benzoësaures oder zimmtsaures Aethyloxyd oder Methyloxyd, und nach Scharling können diese oder vielleicht andere Aether,

Digitized by Google

obschon sie nicht in den Balsamen präexistiren, durch Behandlung mit wässerigen alkalischen Laugen daraus gebildet werden. Dieser Gegenstand bedarf weiterer Untersuchungen. *E.*

Balsamito oder *Essentia tinturado del Balsamo Virgen*, eine mit Rum bereitete Tinctur der Früchte des *Myroxylum Pereirae* Royle. Sie ist hellgelb, von Coumaringeruch und bitterem Geschmack, und trübt sich beim Vermischen mit Wasser milchig. In Centralamerika steht sie als eine Art von Panacee zum äusserlichen und innerlichen Arzneigebrauch in grossem Ansehen.

Balsamum copaivae, Copaivabalsam, *Baume (Oléorésine) de Copahu*, *Balsam of Copaiva*, *Copaiba*, stammt von mehreren Copaifera-Arten (Familie der Caesalpinieen), insbesondere von *C. bijuga* Willd., *C. multijuga* Hayne, *C. guianensis*, *C. Langsdorfii* und *C. Jacquini* Desf., die in Brasilien, Peru, Mexico und auf den Antillen einheimisch sind. Er wird in diesen Gegenden auf die Weise gewonnen, dass man nach der Regenzeit Einschnitte oder Bohrlöcher in die Bäume macht, aus denen er dann so reichlich ausfliesst, dass ein einziger Einschnitt zuweilen 12 Pfunde desselben liefert. — Der so erhaltene Balsam, eine natürliche Lösung von Harzen in ätherischem Oele, kommt sowohl hinsichtlich seiner äusseren Eigenschaften als hinsichtlich der chemischen Natur seiner Bestandtheile von sehr verschiedener Beschaffenheit vor. Im Handel unterscheidet man überdies, nach dem Ursprung, mehrere Sorten, von denen der brasilianische Balsam, der von Para, Maranhon und Rio de Janeiro ausgeführt wird, die bekannteste und geschätzteste ist. Dieser ist hellgelb, gewöhnlich vollkommen klar, von Syrupsconsistenz bis dünnflüssig; sein specifisches Gewicht schwankt innerhalb ziemlich weiter Grenzen (von 0,920 bis 0,985). Er besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und einen anhaltend bittern und reizenden Geschmack. Längere Zeit der Luft ausgesetzt wird er dunkler, terpentinartig zähe, schwerer als Wasser und zuletzt fest, wobei sein Geruch verloren geht. — An der Luft erhitzt entzündet er sich leicht und brennt mit leuchtender und stark russender Flamme.

Der Balsam von den Antillen weicht von dem vorhergehenden durch seine zähe Consistenz, dunklere Farbe, unvollkommene Durchsichtigkeit und unangenehmen terpentinartigen Geruch ab; der Balsam von Columbien unterscheidet sich, nach Guibourt, durch seine trübe Beschaffenheit, die von suspendirten Harztheilchen herrührt, welche sich in der Ruhe als krystallinische Krusten ablagern. In Bezug auf die chemische Natur der Bestandtheile des Balsams lassen sich, so weit bis jetzt Untersuchungen vorliegen, die besonders mit brasilianischem Balsam ausgeführt worden sind, zwei Varietäten unterscheiden.

I. Copaivabalsam mit vorwiegendem Gehalt an Harzsäuren, früher der allein bekannte, zeigt folgendes Verhalten. In Wasser ist er unlöslich, theilt ihm aber seinen Geruch und Geschmack mit. In wasserfreiem Alkohol, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen löst er sich in jedem Verhältniss; doch ist die alkoholische Lösung zuweilen durch ausgeschiedene harzige Flocken getrübt. 90procentiger Alkohol löst ihn in grosser Menge, 80procentiger dagegen nur $^1/_{10}$ bis $^1/_9$ seines eigenen Gewichtes. Auch mit seinem gleichen Gewichte fetter Oele gemischt, löst er sich noch in zwei Theilen 90procentigen Alko-

Digitized by Google

hols auf, das fette Oel wird erst auf Zusatz von grösseren Mengen Alkohol abgeschieden. — Er absorbirt Chlorgas, indem er sich unter Bildung von Salzsäure trübt. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt er sich roth und nimmt eine zähe Consistenz an; gleichzeitig entwickelt sich schweflige Säure und ein dem Bernsteinöl ähnlicher Geruch. Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig, verdünnte weniger auf ihn ein; es bildet sich dabei ein gelbes hartes Harz, das sich theilweise in der Säure löst, und eine gelbe, bittere, in Alkohol und Wasser lösliche Substanz. Mit einigen Procenten seines Gewichtes concentrirter Schwefelsäure oder mit unterchlorigsaurem Kalk destillirt, soll er, nach Lowe[1]), ein schön blau gefärbtes flüchtiges Oel liefern. Dasselbe soll auch mit zweifach-chromsaurem Kali erhalten werden. Ganz besonders ist dieser Balsam durch sein Verhalten zu Basen charakterisirt. Drei Theile desselben, mit einem Theile einer Kalilauge, die $^1/_8$ Kalihydrat enthält, gemischt, geben eine klare Flüssigkeit, die mit Weingeist oder mit wenig Wasser gemischt werden kann, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren; mit vielem Wasser trübt sie sich dagegen milchig. Zusatz von mehr Kalilauge scheidet aus der klaren Verbindung eine an die Oberfläche tretende durchsichtige Copaivaseife ab, welche mit vielem Wasser oder auch mit wasserfreiem Alkohol nur eine trübe Lösung giebt, in Aether und wasserhaltigem Alkohol aber vollständig löslich ist. — Wird eine alkoholische Lösung des Balsams mit verdünnter Kali- oder Natronlauge gemischt, so scheidet sich flüchtiges Oel an der Oberfläche ab, während die gebildete Verbindung von Harz und Alkali in dem wässerigen Weingeist gelöst bleibt. Dies Verhalten kann zur Darstellung des flüchtigen Oeles benutzt werden (Ader).

5 Thle. Balsam bilden mit 2 Thln. Ammoniakflüssigkeit von 0,921 specif. Gewicht ein klares Gemisch, woraus sich bei grösserem Ammoniakzusatz eine seifenartige Verbindung absondert. — Aus einem wohl durchgeschüttelten Gemenge von 9 Thln. Balsam und 2 Thln. Ammoniakflüssigkeit scheidet sich in der Ruhe bei einer Temperatur von + 10° C. die Harzsäure des Balsams allmälig krystallinisch ab.

Mit Magnesia verbindet sich der Balsam ebenfalls leicht. $^1/_{30}$ seines Gewichtes gebrannter Magnesia löst er vollständig auf; mit $^1/_{16}$ derselben verdickt er sich in einigen Tagen zu einem consistenten Teige, mit $^1/_8$ in einigen Stunden. Aetzkalk verhält sich ähnlich. Auch kohlensaure Magnesia giebt bei mittleren Temperaturen (15° C.) mit 4 Thln. des reinen Balsams eine klare, dickflüssige Lösung (Blondeau).

Mit Wasser destillirt, giebt der Balsam ein flüchtiges dünnflüssiges Oel, das den eigenthümlichen Geruch desselben in hohem Grade besitzt; es hat die Formel $C_{10}H_8$ und bildet mit Salzsäure eine krystallinische Verbindung (s. d. Art. Copaiva-Oel). In dem Destillirgefässe bleibt eine brüchige Harzmasse, die durch Behandlung mit Petroleum in einen darin löslichen krystallisirbaren Antheil (Alphaharz von Berzelius) und einen unlöslichen, schmierigen (Betaharz von Berzelius) zerfällt. Beide Harze sind sowohl in Alkohol als in Aether löslich. Das krystallisirbare hat die Formel $C_{40}H_{30}O_4$ und ist wegen seiner Eigenschaft, Lackmus zu röthen und sich mit Basen leicht zu verbinden,

[1]) Pharm. Journ. and Transactions Vol. XIV, p. 65; Pharm. Centralbl. 1854, S. 653.

Digitized by Google

mit dem Namen Copaivasäure belegt worden. — Der krystallinische Bodensatz, der sich aus trübem Balsam ablagert, ist nach Fehling's Untersuchung ebenfalls eine Harzsäure und hat die Zusammensetzung $C_{40}H_{28}O_6$. Auf dem Gehalt an einem dieser Harze beruht das Verhalten, welches der Balsam selbst gegen Basen zeigt. — Das weiche Harz entsteht vielleicht nur durch die Oxydation des ätherischen Oeles an der Luft und scheint zu Basen sehr schwache Verwandtschaften zu besitzen, da es sich im isolirten Zustande in Kalilauge nur langsam und in Ammoniak nur in der Wärme zu einem trüben Liquidum löst (Stoltze); genauer ist dasselbe übrigens nicht untersucht (vergl. d. Art. Copaivaharze).

Neben diesen vorwiegenden und wesentlichen Bestandtheilen findet sich zuweilen ein geringer Wassergehalt und, nach Durand, kleine Mengen eines süsslichen Stoffes, Essigsäure (vielleicht auch Bernsteinsäure) und eines fettigen Körpers, der beim Auflösen in Alkohol von 0,842 zurückbleibt, ferner Spuren von Chlorcalcium. In 100 Thln. des Balsams fanden

	Stoltze[1])	Guibours[2])	Gerber[3]) Frischer Balsam	Gerber[3]) Alter Balsam
Aetherisches Oel .	38,0	45,0	41,0	31,07
Alphaharz . . .	52,75	53,9	51,38	53,68
Betaharz	1,66	1,1	2,18	11,15
Wasser und Verlust	7,59		5,44	4,10

II. Copaivabalsam, der nur indifferente Harze enthält. Er ist erst in neuerer Zeit im Handel erschienen und hat durch seine ungewöhnliche Dünnflüssigkeit den, übrigens nicht begründeten, Verdacht einer Verfälschung mit fetten Oelen erregt. In Geruch und Geschmack stimmt er mit dem vorhergehenden überein, gegen Lösungsmittel und Basen zeigt er aber, nach Posselt's Untersuchung[4]), ein ganz anderes Verhalten. Mit Alkohol giebt er in jedem Verhältniss eine milchige Flüssigkeit. Auch Kalilauge und Ammoniak geben damit nur trübe, linimentartige Mischungen, aus denen der Balsam in der Ruhe wieder unverändert abgeschieden wird. Mit Magnesia verdickt er sich nicht. — Das flüchtige Oel, welches er bei der Destillation mit Wasser liefert, ist wie das oben angeführte zusammengesetzt, von diesem aber durch seine Dickflüssigkeit, seine Schwerlöslichkeit in absolutem Alkohol und besonders dadurch verschieden, dass es mit Salzsäure keine krystallinische Verbindung bildet. Posselt hat es Paracopaivaöl genannt (s. Copaivaöl). Der nach dem Abdestilliren des flüchtigen Oeles zurückbleibende, in der Kälte spröde Harzkuchen wird durch kalten Alkohol in einen löslichen Antheil, der sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in allmälig amorph erstarrenden Tropfen ausscheidet und in ein, nur in siedendem Alkohol und in Aether lösliches Harz zerlegt, das schwer schmelzbar ist und ebenfalls nicht krystallisirt erhalten werden kann. Beide Harze zeigen weder in ihren Lösungen saure Reaction, noch gehen sie mit Basen Verbindungen ein (s. d. Art. Copaivaharze). 100 Thle. des von Posselt untersuchten brasilianischen Balsams ent-

[1]) Berliner Jahrb. f. Pharm. Bd. XXVII, S. 179. — [2]) Pharm. Journ. and Transactions Vol. X, p. 172. — [3]) Brandes' Archiv Bd. XXX, S. 147; Geiger's Magazin f. Pharm. Bd. XXX, S. 309. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 67; Pharm. Centralbl. 1849, S. 231; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 454.

Digitized by Google

hielten 82 Thle. flüchtiges Oel und 18 Thle. Harz, wovon das in kaltem Alkohol lösliche den grössten Theil ausmachte.

Die beschriebenen beiden Varietäten, von denen die erste wegen ihres Verhaltens zu Magnesia in Frankreich und England als *Baume solidifiable*, festwerdender Balsam, von der zweiten unterschieden wird, sind nur als Typen zu betrachten, die vielleicht nicht die einzigen sind und in Bezug auf das Mengenverhältniss ihrer Bestandtheile nichts constantes zeigen, also mehr oder weniger reich an Oel oder Harz und folglich von sehr verschiedener Consistenz vorkommen können. Mit Sicherheit ist dies von der ersten Varietät bekannt, und es liegt kein Grund vor, anzunehmen, dass der neutrale, gewöhnlich dünnflüssige Balsam nicht ebenfalls grösseren Harzgehalt und folglich grössere Consistenz haben könne. Die neueren Angaben geben in dieser Beziehung keinen Aufschluss, da die chemische Natur der Balsame von den Beobachtern meistens nicht berücksichtigt worden ist.

Oberdörffer [1]) hat mehrere Proben dünnflüssigen Parabalsams untersucht. Eine derselben war bräunlich gefärbt und in Alkohol vollkommen auflöslich; zwei andere besassen die gewöhnliche hellgelbe Farbe und hinterliessen bei der Behandlung mit Alkohol eine unwesentliche Menge von Flocken, die in Wasser und Aether unlöslich, in Petroleum löslich waren, in der Wärme leicht schmolzen und bei stärkerem Erhitzen mit einem kautschukähnlichen Geruch verbrannten. Alle diese Balsame schieden beim Schütteln mit überschüssiger Kalilauge eine klare Seife ab und sind demnach der ersten Varietät zuzuzählen. In 100 Thln. derselben waren enthalten:

	I.	II.	III.
Flüchtiges Oel	60	58	54
Harze . . .	40	42	46.

Noch grössere Schwankungen ergeben sich aus der folgenden Zusammenstellung. In 100 Thln. verschiedener Balsame, unbekannten Ursprungs, fanden

	Ulex [2])	Stöckhardt [3])		Procter [4])				
	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Specif. Gew.	0,928	—	—	0,916	0,956	0,983	0,985	0,986
Flücht. Oel	90	58	56,5	80	65	50	35	34
Harze . .	10	42	43,5	20	35	50	65	64.

Als flüchtiges Oel ist der Gewichtsverlust der Balsame beim Kochen mit Wasser (I. bis VI.) oder beim anhaltenden Erhitzen auf 120° C., bis zum Constantbleiben des Gewichtes (VII. bis XI.) aufgeführt. Die Balsame IV. bis VI. waren dünnflüssig und sind nicht näher beschrieben; VII. und VIII. sind dünnflüssige Balsame der zweiten Varietät, IX. bis XI. dickflüssige der ersten.

Die Schwankungen im Oelgehalte hängen, nach Procter, von dem Alter der Copaiferabäume ab, da dieselben in ihrer Jugend immer

---

[1]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. XLV, S. 172; Pharm. Centralbl. 1846, S. 474.
[2]) Archiv d. Pharm. Bd. CXXII, S. 14; Pharm. Centralbl. 1858, S. 176.
[3]) Archiv d. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 12; Pharm. Centralbl. 1844, S. 466.
[4]) Pharm. Journal and Transactions Vol. X, p. 603; Pharm. Centralbl. 1851, S. 590.

Digitized by Google

dünnflüssigen ölreichen Balsam liefern. Nicht bekannt ist dagegen, worin die angegebene chemische Verschiedenheit begründet ist. Procter hat die Beobachtung gemacht, dass Copaivaöl, welches durch Destillation des Balsams mit Wasser erhalten worden und unter unvollständigem Verschluss mehrere Jahre dem Luftzutritt ausgesetzt war, dickflüssige Balsamconsistenz angenommen hatte und beim Verdampfen 34 Proc. eines weichen, kaum sauren, in Alkohol löslichen Harzes hinterliess, welches er für identisch hält mit dem weichen Harze, das gewöhnlich im Copaivabalsam enthalten ist. Es erscheint hiernach die Ansicht Procter's begründet, dass die Harzsäuren schon in der Pflanze gebildet werden und der Gehalt eines gegebenen Balsams an denselben unveränderlich ist, während das indifferente weiche Harz vielleicht überhaupt erst durch die Einwirkung der Luft entsteht und die Menge desselben jedenfalls mit der Dauer der Aufbewahrung beständig zunimmt, wie dies auch aus Gerber's oben angeführten Analysen deutlich hervorgeht. Es folgt daraus ferner, dass die Consistenz und das specif. Gewicht eines Balsams zur Beurtheilung seiner Beschaffenheit keine sicheren Anhaltspunkte liefern können. Procter's weitere Annahme, dass nur ältere Bäume Copaivasäure oder analoge Harze liefern und aller dünnflüssige Balsam, den er als unausgebildet bezeichnet, nur neutrale Harze enthalte, ist nicht auf Beobachtungen gestützt und steht überdies mit Oberdörffer's Angaben im Widerspruch.

Der Copaivabalsam dient zur Darstellung von Lackfirnissen und Durchzeichenpapier; seine hauptsächlichste und wichtigste Anwendung findet er aber als innerliches Arzneimittel gegen Krankheiten der Harnwege; er ertheilt dem Harn einen Veilchengeruch. Es ist nicht ermittelt, welchem der Bestandtheile die arzneiliche Wirksamkeit angehört, und gegen die öfter ausgesprochene Ansicht, dass das ätherische Oel als der ausschliessliche Träger derselben zu betrachten sei, spricht sowohl der deutlich ausgeprägte chemische Charakter der Copaivasäure, der nicht auf eine physiologische Indifferenz schliessen lässt, als auch der Umstand, dass das vom ätherischen Oele befreite Copaivaharz (*Résine de Copahu*) an manchen Orten wie der Balsam selbst angewandt wird. Da nun die früheren Erfahrungen mit dem consistenteren und sauren Balsam gewonnen worden sind, so erscheint es am gerathensten, den neutralen und überhaupt allen ölreichen Balsam so lange vom Arzneigebrauche auszuschliessen, bis therapeutische Versuche über dessen Werth entschieden haben (Wiggers).

Der Copaivabalsam kommt zuweilen verfälscht vor, besonders mit fetten Oelen und mit Terpentinen. In neuerer Zeit ist ferner das von Dipterocarpni-Arten stammende, aus Ostindien eingeführte Wood-oil der Engländer (auch Balsam Gurjun oder Capivi genannt), das dem Copaivabalsam in Geruch und Geschmack sehr ähnlich ist, als Copaivabalsam in den Handel gebracht worden. Auf 130° C. erhitzt, verdickt es sich gallertartig und wird hierdurch leicht von reinem Copaivabalsam, der in der Wärme dünnflüssiger wird, unterschieden.

Zur Nachweisung beigemengter fetter Oele giebt es mehrere Methoden. 1. Die einfachste ist die von Berzelius angegebene, einen oder zwei Tropfen des Balsams auf Papier über ganz gelindem Feuer einzutrocknen. Reiner Balsam hinterlässt einen scharf begrenzten, firnissartigen, harten Fleck, während dieser bei ölhaltigem weich und mit einem Fettrande umgeben ist.

Digitized by Google

2. Reiner Balsam hinterlässt, mit Wasser in einem offenen Gefässe mehrere Stunden lang gekocht, ein im erkalteten Zustande brüchiges Harz; fette Oele machen diesen Rückstand weich oder schmierig.

3. Beim Auflösen des Balsams in 8 Thln. 90procentigen Alkohols bleiben die fetten Oele ungelöst zurück. Ein geringeres Verhältniss von Alkohol giebt aus dem oben angeführten Grunde kein sicheres Resultat. Ricinusöl, das in Alkohol ebenfalls löslich ist, lässt sich nach dieser Methode natürlich nicht nachweisen, und auch ein geringer, weniger als 10 Procent betragender Gehalt anderer fetter Oele wird durch dieselbe nicht aufgefunden. Terpentin und Terpentinöl geben sich durch den Geruch beim Erwärmen zu erkennen, besonders wenn der Balsam auf eine erhitzte Metallplatte getröpfelt wird.

Alle anderen Prüfungsmethoden des Copaivabalsams gründen sich auf den Gehalt desselben an sauren Harzen und beziehen sich folglich nur auf die erste Varietät. Dieser officinelle Balsam ist als probehaltig zu betrachten, wenn er nicht nur die angegebenen Kriterien der Reinheit bietet, sondern auch sich in Alkohol klar oder fast klar löst, bei der Destillation mit Wasser nicht mehr als höchstens 45 Procente ätherisches Oel liefert, mit $^2/_5$ seines Gewichtes Ammoniakflüssigkeit von 0,921 eine klare Lösung giebt und mit $^1/_{16}$ gebrannter Magnesia nach vorherigem Erwärmen allmälig (in 24 bis 48 Stunden) einen plastischen Teig bildet. *(Sl.) E.*

Balsamum seu Oleum nucistae, Muskatbutter, wird aus den Muskatnüssen, der Frucht von *Myristica moschata* Willd., die davon ungefähr 40 Procent enthalten, durch Auspressen gewonnen und kommt im Handel in parallelepipedischen, aussen braunen, innen roth und gelb marmorirten Stücken von sehr aromatischem Geruche vor. Sie ist ein Gemenge von festem, farblosem Fett, dickflüssigem, rothgelbem, fettem Oel und flüchtigem Oel. An kalten Alkohol oder Aether tritt sie die beiden letzten ab und hinterlässt das feste Fett. In vier Theilen heissen Alkohols oder Aethers löst sie sich vollständig auf, bei dem Erkalten scheidet sich das feste Fett pulverförmig wieder ab. Dieses ist von Playfair untersucht und mit dem Namen Myristin belegt worden, welches durch Behandeln mit verdünnter Lauge nicht verändert, durch concentrirte Lauge oder durch Kalihydrat aber leicht verseift wird (s. d. Art. Myristin und Myristicinsäure 1ste Aufl., Bd. V, S. 418). Das dickflüssige fette Oel ist nicht näher untersucht; das flüchtige kann durch Destillation der Muskatbutter mit Wasser gewonnen werden und ist ein Gemenge mehrerer Verbindungen (s. d. Art. Muskatnussöl 1ste Aufl. Bd. V, S. 409). Nach Schrader enthält die Muskatbutter in 100 Theilen:

festes Fett	43,75,
dickflüssiges Oel	52,10,
ätherisches Oel .	4,15.

Sie wird als äusserliches Arzneimittel angewandt und zuweilen nachgemacht, indem geschmolzener Talg mit gepulverter Muskatnuss digerirt, durch Orlean gefärbt und ausgepresst wird. Ein solches Kunstproduct wird an der Unlöslichkeit in 4 Thln. kochenden Weingeistes erkannt.

Ein durch Zusammenschmelzen von Muskatbutter mit Wachs und

Digitized by Google

Olivenöl dargestelltes pharmaceutisches Präparat trägt ebenfalls den Namen *Balsamum nucistae*. *E.*

Balsamum sulphuris simplex, *Corpus pro balsamo sulphuris, Oleum Lini sulphuratum*, Schwefelbalsam, ist der Name eines jetzt wenig mehr üblichen pharmaceutischen Präparates. Zur Darstellung desselben trägt man in Leinöl, das in einem glasirten irdenen Gefässe zum beginnenden Sieden erhitzt worden ist, $^1/_4$ seines Gewichtes Schwefelblumen in kleinen Antheilen ein und erhitzt unter beständigem gelindem Umrühren, bis der Schwefel sich vollkommen gelöst und die Masse eine dickliche Consistenz angenommen hat.

Zwischen Oel und Schwefel findet bei Temperaturen bis etwa 150° C. nur insofern eine Einwirkung statt, als sich eine geringe Menge des letzteren auflöst, wovon der gröste Theil beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Ueber 150° C. geht der Schwefel um so leichter und reichlicher in Lösung, je feiner vertheilt er mit dem Oele in Berührung kommt und je höher die Temperatur steigt. Wenn diese 200° C. überschritten hat, so giebt sich durch eine starke Gasentwickelung eine tiefer gehende Einwirkung kund, und es geschieht bei diesem Zeitpunkte leicht, dass das entweichende brennbare Gas, welches, nach Harff, Schwefelwasserstoff, gasförmige Kohlenwasserstoffe und ein flüchtiges Oel enthält, Feuer fängt. Man bedeckt in diesem Falle das Gefäss mit einem bereit gehaltenen gut schliessenden Deckel. Wenn das Oel nach fortgesetztem vorsichtigen Erhitzen dicklich geworden ist, so hat es die für das pharmaceutische Präparat erforderliche Beschaffenheit und wird vom Feuer entfernt. Steigert man die Hitze bis zu der Zersetzungstemperatur des Oeles an und für sich, so geschieht es gewöhnlich, dass eine plötzliche heftige Reaction eintritt, durch welche ein grosses Gasvolumen entwickelt und die dickflüssige Masse unvermeidlich zum Uebersteigen gebracht wird, wenn das Gefäss nicht mindestens die achtfache Capacität der Mischung hat. Wenn diese Erscheinung sich einzustellen droht, so hebt man sogleich vom Feuer und bringt das Gefäss über eine bereitgehaltene geräumige Schüssel, um etwa Ueberfliessendes zu sammeln. Ein solches Präparat zeigt übrigens gewöhnlich nicht mehr die Löslichkeit des gut bereiteten und ist dann zu verwerfen. Wenn das Aufblähen stattgefunden hat, so kann die Masse durch erneutes Feuer wieder zum ruhigen Fluss gebracht werden und giebt nun Producte der trockenen Destillation. — Diese Erscheinungen sind, von Unterschieden in Bezug auf die zur Einwirkung erforderliche Temperatur abgesehen, für alle oleïnhaltigen Fette im Wesentlichen dieselben. In dem angegebenen Verhältniss mit trocknenden Oelen dargestellt, ist der Balsam meist dick und gallertartig, mit nicht trocknenden zähflüssig wie Terpentin; mit festen Fetten bereitet, hat er Salbenconsistenz. Bei einem grösseren Verhältniss von Schwefel wird er fester: 6 Thle. Schwefel und 1 Thl. Oel geben ein zerreibliches Product.

Der officinelle Leinölbalsam insbesondere bildet nach dem Erkalten eine gleichförmige, dunkelbraune, gelatinöse, in dünnen Lagen mit rothbrauner Farbe vollkommen durchsichtige Masse von widerlichem Geruch. In der Wärme schmilzt er. Wasser lässt ihn unverändert, nimmt aber seinen Geruch an. Kalter Alkohol ist ohne Wirkung, siedender löst daraus freien Schwefel und unverändertes Oel auf und hin-

Digitized by Google

terlässt die eigenthümliche, durch die Einwirkung des Schwefels auf das Oel gebildete Verbindung, die eine dunkelere Farbe und grössere Consistenz hat als der ursprüngliche Balsam. In Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist er leicht löslich; die dunkele ätherische Lösung entfärbt sich bei Luft- und Lichtzutritt. Kalilauge wirkt auf den durch wiederholtes Ausziehen mit heissem Alkohol von unverändertem Oel befreiten Balsam nicht ein; dieser löst sich jedoch in einer alkalischen Seifenlösung auf, so dass der ursprüngliche Balsam, wenn die Menge des unzersetzten Oeles hinreicht, scheinbar verseift werden kann. — Der Luft ausgesetzt, trocknet der Balsam zu einer zähen, lederartigen, in Aether und Oelen unlöslichen Substanz aus; dieselbe Veränderung führt, mehr oder weniger vollständig, zu starkes Erhitzen bei der Darstellung herbei.

Der trockenen Destillation unterworfen, liefert der Schwefelbalsam unter fortwährender Entwickelung von schwefelwasserstoffhaltigen Gasen, die durch Wasser geleitet ein leichtflüssiges, flüchtiges, dunkelgefärbtes Oel hinterlassen und angezündet mit leuchtender Flamme verbrennen, geringe Mengen von Wasser, ein Sublimat von Schwefel und als Hauptproducte zuerst ein durch einen Gehalt von Margarinsäure erstarrendes, sodann ein flüssiges und zuletzt, wenn die Retorte zum Glühen gebracht wird, ein rothgelbes, butterartiges Oel. Schwefelkohlenstoff findet sich nicht im Destillat (Radig). In der Retorte bleibt eine poröse, metallglänzende Kohle, die 44,6 Proc. Schwefel enthält. Aether färbt sich in Berührung mit diesem Rückstande dunkel und hinterlässt nach dem Verdunsten schwarze, glänzende Blättchen einer schwefelhaltigen Substanz (Radig). Die Natur der im Schwefelbalsam enthaltenen schwefelhaltigen Verbindung ist nicht bekannt; über ihre Bildungsweise liegen nur Andeutungen vor. — Nach Anderson[1]) erhält man bei der Destillation von Schwefel mit Leinöl oder Mandelöl neben einem reichlichen Strome von schwefelwasserstoffhaltigen Gasen ein dunkelbraunes Oel von intensivem Knoblauchgeruch. Man bemerkt dabei nicht die Entwickelung von Acroleïn und im Destillate findet sich keine Brenzölsäure. Wird das braune Oel für sich rectificirt, so sind die ersten Antheile flüssig und farblos, die letzten gefärbt und theilweise erstarrend; durch Pressen wird aus diesen eine Krystallmasse erhalten, die in Alkohol umkrystallisirt, die Eigenschaften der Margarinsäure zeigt. Der flüssige Theil des Destillats ist ein Gemenge verschiedener Oele, über welche der Artikel Odmyl nachzusehen ist. — Da, nach Anderson, Oelsäure bei der Destillation mit Schwefel ganz dieselben Producte liefert, wie Leinöl und Mandelöl, während Stearinsäure unter denselben Umständen sich wie gewöhnlich zerlegt, so steht in Bezug auf die Bildung des Balsams so viel wenigstens fest, dass das Oleïn der fetten trocknenden und nicht trocknenden Oele bei derselben eine wesentliche Rolle spielt; die Bildung der Margarinsäure und das Nichtauftreten von Brenzölsäure und Acroleïn lassen weiter auf eine eigenthümliche Zersetzung der Oelsäuren sowohl als auch des Glycerins schliessen.

Der Schwefelbalsam wird zum innerlichen Arzneigebrauch in

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 370; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 1; Pharm. Centralbl. 1847 S. 737; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 570.

Digitized by Google

Anisöl gelöst, als *Balsamum sulphuris anisatum*, zum äusserlichen in Terpentinöl, als *Bals. sulphuris terebinthinatum* angewandt. *E.*

Baltimorit hat Thomson[1]) den bei Baltimore in Nordamerika vorkommenden Chrysotil oder faserigen Serpentin (s. d. A.) genannt.

Bamlit. Ein von A. Erdmann nach dem Vorkommen bei Brevig im Kirchspiele Bamle in Norwegen benanntes mikrokrystallisches, mit Quarz verwachsenes, in Gneiss vorkommendes Mineral, welches linare Krystalloïde, stenglige bis faserige Partieen bildet und in einer Richtung nach der Länge der Krystalle vollkommen spaltbar ist. A. Erdmann fand in dem vor dem Löthrohre unschmelzbaren Minerale.

56,90 SiO_3, 40,73 Al_2O_3, 1,04 Fe_2O_3, 1,04 CaO, Spuren Fluor, welche Mengen nahezu der Formel $2 Al_2O_3 + 3 SiO_3$ entsprechen. Das weisse ins Blassgrünliche gehende, glas- bis seidenartig glänzende, durchscheinende, in einzelnen Individuen fast farblose und durchsichtige Mineral, von der Härte des Disthens und mit dem specif. Gewicht = 2,984, bildet mit Borax langsam ein farbloses Glas und wird, mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht, blau[2]). Es ist dem Disthen, Sillimannit und Bucholzit nahe verwandt und bedarf noch weiterer Untersuchungen. F. v. Kobell erklärte es für ein Gemenge des Disthen mit Quarz. *K.*

Bandachat. Ein Achat mit bandartigen Zeichnungen (siehe Achat unter Quarz).

Bandanos, Bandanofabrication. Bandanos heissen eigenthümliche ursprünglich aus Ostindien kommende Taschentücher, in welchen das Dessin aus dem gefärbten Grunde weggeätzt ist. Zu ihrer Nachahmung werden echt krapproth gefärbte Tücher zwischen zwei Bleiplatten gepresst, die so ausgeschnitten sind, dass die zu bleichenden Stellen frei bleiben; durch Chlorwasser wird nun die Farbe fortgenommen, dann mit Wasser ausgewaschen, und dann erst die Presse geöffnet, worauf das Zeug gewaschen und appretirt wird. *Fe.*

Bandjaspis, ein Jaspis, dessen Farbenzeichnung bandartig ist. Zum Theil können derartige Farbenzeichnungen durch wechselnde Lagen des Jaspis und des sogenannten Eisenkiesels oder des dichten Feldsteins hervorgebracht und derartige Vorkommnisse als Bandjaspis benannt gefunden werden, ohne dass das Ganze dann Jaspis ist. Auch bei dem Jaspoid oder Porzellanjaspis lassen sich zuweilen ähnliche Farben wahrnehmen. Etwaiger Thonerdegehalt neben Kieselsäure ist hiernach nicht dem Jaspis eigen, sondern hängt von der Beimengung ab, oder wird in Folge von Verwechselung des wahren Jaspis mit Jaspoid gefunden. *K.*

Baralit[3]), Bavalit. Ein wenig bekanntes Mineral von Baralon, Cote du Nord in Frankreich; wahrscheinlich ein Gemenge, dessen Gemengtheile für das Auge nicht deutlich unterscheidbar sind. Bil-

---

[1]) Philosoph. Mag. T. XXII, p. 193. — [2]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 165. — Kenngott, Uebers. min. Forschungen 1853, S. 79. — [3]) Kenngott, Uebers. 1853, S. 135.

Digitized by Google

det dichte bis poröse Massen mit Hinneigung zum Schieferigen, ist grünlichschwarz, schimmernd, undurchsichtig, giebt graulichgrünes Strichpulver und hat die Härte = 4,0. Im Glasrohre geglüht, giebt es Wasser und wird bräunlich, vor dem Löthrohre ist es fast unschmelzbar, mit Borax giebt es ein durch Eisen gefärbtes Glas, mit Soda schmilzt es zum Theil. Als Bestandtheile liessen sich Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Wasser finden. In den Hohlräumen enthält es erdigen bis festen Magnetit. *K.*

Barascamphor s. Borneocamphor.

Barbatimao werden in Brasilien mehrere gerbstoffhaltige Rinden genannt, von welchen einige seit 1820 in Deutschland bekannt geworden sind und als Arzneimittel Anwendung gefunden haben. Die insbesondere als *Cortex Barbatimao* bezeichnete Rinde stammt von *Pithecolobium Avaremotemo* Mart. (*Mimosa cochliocaros* Gomez) aus der Familie der Mimoseen. Sie besteht aus flachen Baststücken, die nur einzelne Fragmente einer dünnen blätterigen Borke tragen und an der Oberfläche stellenweise mit ausgeschwitztem Gummi bedeckt sind. Die Farbe der Rinde ist dunkelviolett, ihr Geschmack adstringirend und schleimig. In dem wässerigen röthlich gefärbten Auszuge bewirkt Leimauflösung eine starke schmutzigweisse Fällung, kohlensaures Kali eine braune Färbung; durch Bleizucker wird er schmutzig-fleischfarben, durch schwefelsaures Eisenoxyd dunkelgrün gefällt, der Niederschlag wird später schwarzgrau; Zinnchlorür giebt einen rothen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen graugelben Niederschlag; Gallustinctur verändert den Auszug nicht. Nach Trommsdorf [1]) besteht die lufttrockene Rinde in 100 Theilen aus:

Eisen-graufällendem Gerbstoff	29,0
Eisen-grünendem, Leim nicht fällendem (Extractiv-) Stoff	4,0
Braun gefärbtem Gummi, mit Kali und Kalksalzen . .	5,0
Holzfaser	57,0
Feuchtigkeit	5,0

Cortex Barbatimeo verus hat man in neuester Zeit die brasilianische adstringirende Rinde (*Cortex adstringens brasiliensis*) genannt, die dem *Stryphnodendron Barbatimao* Martius (*Acacia adstringens* Reise) zugeschrieben wird und mit der vorhergehenden in ihrem Verhalten völlig übereinstimmt, obschon sie sich im Aeussern durch ihre gerollte Form und die rissige Borke unterscheidet. — Als rein adstringirende Arzneimittel haben diese Rinden keine Vorzüge vor inländischen; in Brasilien werden sie zum Lohen des Leders benutzt. *(J. L.) E.*

Bardiglione, braucht Bournon als Synonym für Karstenit, wahrscheinlich weil man gewisse Marmore aus Valencia und Portugal Bardiglio nennt, und der Karstenit bisweilen den Marmor genannten Varietäten des Kalkes ähnlich ist. *K.*

Baregin, Barégine; Glairin nach Chaptal, Zoogen nach Gimbernat, auch Plombièrin genannt. Eine stickstoffhaltende organische Substanz, welche in verschiedenen Schwefelthermen nament-

[1]) Trommsdorf's neues Journ. Bd. XXI, S. 69; Pharm. Centralbl. 1831, S. 1.

Digitized by

lich Frankreichs nachgewiesen ist, sich hier gelöst findet, und unter gewissen Umständen als gallertartiger Niederschlag abscheidet. Ihr Vorkommen zu Barèges hat ihr den Namen Baregin gegeben.

Das Baregin und ähnliche Gebilde sind von Vauquelin, Saussure, Longchamps, Robiquet, Daubeny, Turpin, Anglada[1]) und von Bonjean[2]) untersucht und beschrieben worden. Man findet dasselbe als Ueberzug an den Wänden der Behälter und Leitungen der Quellen, welche zeitweise von Wasser erfüllt, zeitweise leer sind. Es findet sich nie an den stets von Wasser bedeckten Stellen. Es bildet gallertartige Massen oder Lappen, welche meist farblos sind, zuweilen auch gefärbt vom Hellgrauen bis ins Dunkelgraue und Schwarze erscheinen. Beim Ausfliessen der Quelle an der Luft bildet das Baregin weisse, im Wasser schwimmende Filamente, die bisweilen sich grünlich färben. Es ist geruchlos und ohne Geschmack. Es löst sich wenig in der Kälte, viel leichter in der Hitze in Wasser und Alkohol, wässerigen Säuren und Alkalien, und in Terpentinöl; in Aether ist es unlöslich. Beim Trocknen hinterlässt es nur 2 Proc. trockener Substanz (Longchamp) von hornartigem Ansehen, im Aeusseren dem Eiweiss oder Leim wohl ähnlich, aber sehr verschieden der Zusammensetzung nach. Das getrocknete Baregin enthält keinen Schwefel und ist frei von Jod, in 100 Thln. sind 30 bis 40, zuweilen selbst 70 bis 80 Proc. Asche, die hauptsächlich aus Kieselsäure besteht; nach Abzug der Aschenbestandtheile besteht es in 100 Thln. aus etwa 68 bis 75 Proc. Kohlenstoff, 10,5 bis 11,5 Wasserstoff, 4 bis 12 Sauerstoff und 9,0 bis 12,0 Stickstoff; es unterscheidet sich also wesentlich seinen Bestandtheilen nach von den Proteïnstoffen (Bouis)[3]). Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit hornartigem Geruch; bei der trockenen Destillation giebt es reichlich ammoniakalische Producte. Seine Gegenwart in Wasser wird daher leicht durch den Geruch erkannt, wenn man dasselbe abdampft und den Rückstand verbrennt.

Nach Turpin's Beobachtungen stellt das Baregin bei 300facher Vergrösserung eine gallertartige, durchsichtige Substanz dar, die beinahe farblos und ohne Spur sichtbarer Organisation ist. Diese angehäufte Schleimmasse, die wahrscheinlich aus der Zersetzung von Infusorien und der niedersten Vegetabilien hervorgegangen ist, betrachtet er als das Chaos des organisirten Reichs, aus welchem alle Wesen, direct oder indirect, ihre Nahrung ziehen und mit welchem sie sich in der Folge wieder vermischen. In dieselbe gleichsam eingehüllt und daraus sich hervorbildend, beobachtete er eine ziemlich beträchtliche Anzahl kugeliger und eiförmiger Sporen, welche bei mehr vorgeschrittener Entwickelung ausserordentlich feine, weisse, durchsichtige Fäden, ohne Zellen und Aeste bilden, die später unter gewissen, der Vegetation günstigen Umständen grün werden mögen.

Turpin untersuchte ferner eine ähnliche Bildung, welche Robiquet in den Wassern von Neris beobachtet und ebenfalls Baregin genannt hatte. Er fand dasselbe theils aus häutigen, theils aus rosenkranzförmigen Geweben bestehend und erklärt dieselben für ein wohl-

[1]) Mémoires 1837, 1838. — [2]) Annal. de chim. [1.] T. XXXIX, p. 78; Journ. de pharm. T. XV, p. 321; Annal. d. Pharm. Bd. X, S. 333, 326 u. Bd. XVII, S. 344. — [3]) Compt. rend. de l'acad. T. XLI, p. 1116.

Digitized by Google

organisirtes, unter dem Namen **Tremella Nostoc** bekanntes Vegetabil.

Daubeny, der Gebilde derselben Art in vielen Thermen Frankreichs, Englands und Deutschlands beobachtete, und dem die grösste Masse derselben als eine Anhäufung von Conferven und Oscillatorien erschien, schreibt ihr Vorkommen und ihre Verbreitung diesen organischen Wesen und ihrem raschen Wachsthum zu.

Mit dem Baregin nahe verwandt, wo nicht identisch, ist eine Substanz, welche sich zuweilen bei der Schnellessigfabrication bildet und in gallertartigen Lappen an der inneren Seite des durchlöcherten Fassdeckels anhängt. **Schödler** fand dieselben in ihrem Ansehen und Verhalten ganz übereinstimmend mit dem von **Longchamp** beschriebenen Baregin. Nach Entfernung des eingeschlossenen Wassers blieb eine pergamentartige Haut, welche 42 Proc. Kohlenstoff, 6 Proc. Wasserstoff und ausserdem Sauerstoff und Stickstoff enthielt und alkalische Asche hinterliess. Es scheint demnach, als ob Flüssigkeiten von 30° — 36° C., bei Berührung mit Luft, das Entstehen solcher Vegetationen besonders begünstigen. *(J. L.) Fe.*

Barilla, Barille nennt man die durch Einäschern von Salsola-Soda, welches in der Umgegend von Alicante, Malaga, Carthagena u. s. w. zu diesem Zweck cultivirt wird, erhaltene natürliche Soda, welche früher in grösserer Menge, jetzt wohl wenig mehr, von Spanien aus in den Handel gebracht ward. Als die beste Sorte galt die von Alicante, in Frankreich *Soude douce* genannt; sie ist gleichförmig gut geschmolzen und enthält etwa 25 bis 30 Proc. kohlensaures Natron. Die zweite Sorte Barille, *Soude melangée* ist dunkler und poröser; die dritte Sorte, *Soude bourde*, wird aus verschiedenen Strandpflanzen dargestellt, ist viel unreiner und enthält Kohlenstückchen eingemengt. *Fe.*

Barium, Baryum, Bariummetall. Erdalkalimetall, Radical des Baryts. Zeichen Ba. Aequivalentenzahl 68,5 (oder 857,0 s. Bd. II, S. 473). Der Name Plutonium, den **Clarke** dem Metall zu geben vorschlug, weil es in Vergleich zu den gewöhnlichen Metallen nicht schwer, sondern leicht ist, hat keine Annahme gefunden. Das Metall kann vermöge seiner Eigenschaften sich nicht frei in der Natur finden, es wird durch Zersetzung seiner Verbindungen, besonders des Oxyds oder Chlorids erhalten; das Oxyd findet sich an Säuren gebunden in verschiedenen Mineralien (s. Barytsalze).

Nachdem **Berzelius** und **Pontin** schon früher das Bariumamalgam erhalten hatten, stellte H. **Davy** das Metall zuerst (1808) rein dar, indem er Baryt oder Barythydrat mittelst einer **Volta**'schen Säule von 500 Paaren zerlegte, wobei der negative Pol in Quecksilber tauchte, mit welchem sich das Metall zu Amalgam verband; durch Destillation des letzteren in einer mit Steinöldampf gefüllten, gebogenen Röhre von Glas oder Eisen, oder in einem luftleeren eisernen Apparat wird das Quecksilber abdestillirt, wobei das Barium als nicht flüchtig zurückbleibt. Bei der Destillation in Glas darf die Temperatur nicht bis zur starken Glühhitze gesteigert werden, weil das Barium sonst auf die Bestandtheile des Glases reducirend einwirkt (**Böttger**).. **Bunsen**[1])

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCI, S. 619; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 248; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 177.

Digitized by Google

stellt das Metall durch Elektrolyse von Chlorbarium dar, welches mit wenig Salzsäure haltendem Wasser zu einem Brei angerührt und auf 100° C. erwärmt wird; an dem als negativen Pol dienenden amalgamirten Platindraht scheidet sich sodann leicht silberweisses, krystallinisches Bariumamalgam ab, so dass man es bald in Quantitäten von 1 Grm. erhält. In Berührung mit Luft oxydirt sich das Amalgam schnell und unter Erhitzung zu Barythydrat; es wird daher sogleich in einem Kohlenschiffchen in einem Strom von reinem Wasserstoffgas erhitzt, wobei Barium als eine aufgeblähte angelaufene Masse zurückbleibt, die in den Blasenräumen oft silberweisse glänzende Flächen zeigt. Matthiesen[1]) stellt das Barium dar, indem er ein Gemenge von wasserfreiem Chlorbarium mit etwas Chlorammonium in einen kleinen Tiegel und eine in demselben stehende Thonzelle bringt, so dass die geschmolzene Masse in der Zelle etwas höher steht als im Tiegel. In dem letzteren befindet sich ein die Zelle umgebendes, als positiver Pol dienendes Eisenblech, während in die Thonzelle ein an dem unteren Ende nicht zu starker Eisendraht taucht, der bis auf ein kurzes hervorragendes Ende in einem thönernen Pfeifenstiele steckt. Wird statt des Eisendrahts Platindraht als negativer Pol genommen, so bildet sich hier eine gelbe, spröde Platinbariumlegirung, welche das Wasser langsam zersetzt, wobei feinvertheiltes Platin zurückbleibt. Der ganze Apparat wird zum Schmelzen des Chlorbariums erhitzt, in der Weise, dass auf der Oberfläche des Thonzelleninhalts sich eine feste Salzkruste bildet, welche die Berührung des sich abscheidenden Metalls mit der Luft verhindert. Das bei der Elektrolyse sich abscheidende Barium bildet keinen Regulus, sondern ein feinzertheiltes Pulver, vielleicht weil es in Berührung mit dem Pfeifenthon sogleich Kieselsäure und Thonerde reducirt, so dass die einzelnen Metallkügelchen sich mit einer Oxydschicht überziehen, welche das Zusammenschmelzen derselben verhindert.

Nach Böttger wird auch Bariumamalgam erhalten, indem man eine gesättigte wässerige Lösung von Chlorbarium mit Natriumamalgam schüttelt; es scheidet sich festes Bariumamalgam ab.

Das Barium wird, nach Clarke, in kleinen Kugeln erhalten, wenn Baryt in einem Schüsselchen aus Kohle in einer Knallgasflamme aus 3 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Sauerstoff erhitzt wird. Es lässt sich auch durch Einwirkung von Kaliumdämpfe auf Baryt oder Chlorbarium darstellen, wie H. Davy zuerst zeigte. Regnault verfährt hierbei in der Weise, dass er in einen an beiden Seiten offenen Flintenlauf Platinschiffchen mit Baryt bringt, und danach einige Stücke Kalium. Der Flintenlauf wird nun an der Seite, wo sich das Kalium befindet, mit einem Apparat verbunden, aus welchem reines und trockenes Wasserstoffgas strömt. Sobald dadurch alle Luft ausgetrieben ist, wird die Stelle, wo der Baryt liegt, zum starken Rothglühen erhitzt, worauf auch bald das Kalium sich verflüchtigt, dessen Dampf den Baryt reducirt. Nachdem dann durch den Apparat bis zum vollständigen Erkalten noch Wasserstoff geleitet ist, findet man in dem Platinschiffchen ein Gemenge von Kali mit Barium; das letztere wird mit Quecksilber ausgezogen, und das Amalgam abdestillirt.

Das Barium ist nach Davy silberweiss, schwach glänzend, nach

[1]) Chem. Soc. Qu. J. T. VIII, p. 294; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 494; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 328.

Digitized by Google

Clarke von der Farbe des Eisens, nach Matthiesen ist es ein gelbes Pulver. Es ist schwerer als Wasser und sinkt trotz der anhängenden Gasbläschen selbst in concentrirter Schwefelsäure schnell zu Boden. Nach Davy ist das Metall ductil, lässt sich aber nur schwierig zu Platten ausdrücken. Es schmilzt unter der Glühhitze, lässt sich aber nicht destilliren. Es oxydirt sich an der Luft schnell und unter Erhitzung, und zersetzt das Wasser rasch und bei gewöhnlicher Temperatur; an der Luft erhitzt verbrennt es mit dunkelrothem Licht (Davy), vor dem Knallgasgebläse (nach Clarke) mit grünlicher Flamme. *Fe.*

Barium, Bestimmung und Erkennung desselben. Von den Barytsalzen lösen sich einige neutrale, so wie verschiedene saure Verbindungen in Wasser, andere werden erst durch Zusatz verdünnter Säuren löslich; nur der schwefelsaure Baryt, der kieselsaure Baryt und das Barium-Siliciumfluorid sind auch in Säuren nicht oder nur wenig löslich. Die letztere Verbindung wird durch Glühen für sich zersetzt, indem Fluorbarium zurückbleibt, das leicht in Säuren löslich ist; kieselsaurer Baryt wird, wie andere Silicate, leicht durch Glühen mit Alkalien aufgeschlossen; auch das schwefelsaure Salz giebt beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron schwefelsaures Alkali, welches sich mit heissem Wasser ausziehen lässt, während nach dem raschen Abfiltriren kohlensaurer Baryt zurückbleibt; auch durch Kochen mit gelöstem kohlensauren Alkali findet diese Umsetzung des schwefelsauren Baryts statt, doch ist sie nie vollständig, weil namentlich in der Kälte aus gelöstem schwefelsauren Alkali und kohlensaurem Baryt sich rückwärts wieder dessen Sulphat bildet. Durch Glühen in einem Strom von Wasserstoff oder Kohlenstoff wird der schwefelsaure Baryt zu Schwefelbarium reducirt, und dadurch in Wasser und Säuren vollständig löslich.

Kalihydrat fällt die gelösten Barytsalze nur in ganz concentrirten Lösungen, der weisse Niederschlag, Barythydrat, löst sich auf Zusatz von Wasser leicht auf, nur wenn kohlensaurer Baryt eingemengt war, bleibt dieser hierbei zurück.

Ammoniak, wenn es kohlensäurefrei ist, fällt selbst die concentrirten Barytlösungen nicht.

Die einfach-kohlensauren Alkalien fällen die Barytsalze vollständig, der weisse Niederschlag, kohlensaurer Baryt, löst sich in verdünnter Salzsäure leicht unter Aufbrausen.

Doppelt-kohlensaure Alkalien fällen sogleich concentrirte, aber erst beim Kochen verdünnte Lösungen von Barytsalzen, der Niederschlag ist, nach H. Rose, einfach-kohlensaurer Baryt; nach Boussingault und Laurent giebt aber anderthalb-kohlensaures Natron (Urao) einen Niederschlag von anderthalb-kohlensaurem Baryt ($2 BaO . 3 CO_2 + HO$).

Phosphorsaures Natron giebt einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt, der sich in Salz- oder Salpetersäure leicht löst, und durch Ammoniak aus dieser Lösung gefällt wird. Aehnlich verhalten sich arsensaures und borsaures Alkali.

Jodsaures Natron in kalter concentrirter Lösung fällt die Barytsalze sogleich, der weisse körnige Niederschlag ist in Salzsäure löslich.

Freie Oxalsäure oder saures oxalsaures Alkali fällt nur ganz concentrirte Barytlösungen; neutrales oxalsaures Salz bringt auch

Digitized by Google

in mässig verdünnten Lösungen noch einen Niederschlag hervor, aber nicht in ganz verdünnten.

Neutrales bernsteinsaures Alkali fällt die Barytsalze je nach der Concentration der Lösungen schneller oder langsamer.

Ferrocyankalium fällt die nicht zu stark verdünnten Barytsalze, Ferridcyankalium nur die concentrirten Lösungen. Ueberchlorsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bringen in den Barytsalzen keinen Niederschlag hervor.

Der schwefelsaure Baryt ist die unlöslichste Barytverbindung, freie Schwefelsäure wie schwefelsaure Salze fällen daher selbst verdünnte Barytsalze; ist in der Flüssigkeit nur eine Spur von Barytsalz vorhanden, so giebt Schwefelsäure wenigstens nach einiger Zeit eine Trübung von schwefelsaurem Baryt. Selbst die Lösungen von dem schwerlöslichen schwefelsauren Kalk und schwefelsauren Strontian fällen die Barytsalze. Der aus den Barytsalzen erhaltene weisse Niederschlag ist in Wasser und selbst in verdünnten Säuren so gut wie unlöslich. Auch die chromsauren Salze fällen die Barytsalze, der gelbliche Niederschlag ist sehr unlöslich in Wasser und wenig löslich in verdünnten Säuren; nur durch einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure wird er gelöst, auf Zusatz von Ammoniak fällt er wieder nieder.

Kieselfluorwasserstoffsäure fällt die Barytsalze weiss; der krystallinische Niederschlag, der sich aus verdünnten Flüssigkeiten erst nach einiger Zeit, schneller beim Erhitzen abscheidet, ist in Wasser wie in verdünnten Säuren kaum lösliches Kieselfluorbarium $3\,BaF + 2\,SiF_3$; auf Zusatz von Alkohol wird es aus der wässerigen Flüssigkeit vollständig abgeschieden.

Die schmelzbaren Barytsalze färben, am Platindraht in der Löthrohrflamme erhitzt, die äussere Flamme zeisiggrün oder gelblichgrün; kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt färben die Flamme weniger intensiv; Barythydrat färbt sie gelblich. Die Barytsalze, welche keine Metallsäure enthalten, schmelzen mit Soda auf Platinblech in der äusseren Löthrohrflamme zu einem durchsichtigen Glas, das sich beim Erkalten trübt, auf Kohle geschmolzen zieht sich das Gemenge in diese hinein.

Die Barytsalze zeigen in manchen Beziehungen, namentlich im Verhalten gegen Schwefelsäure, grosse Aehnlickheit mit den Strontiansalzen, zum Theil auch mit den Kalksalzen; sie unterscheiden sich von den Strontiansalzen aber leicht durch das Verhalten gegen chromsaure Salze, gegen Kieselflusssäure, und dadurch, dass sie von gelöstem schwefelsauren Strontian getrübt werden, und durch die wesentlich verschiedene Färbung der Löthrohr- und der Weingeistflamme, namentlich bei dem salpetersauren Salz und dem Chlormetall. Von den Kalksalzen unterscheiden die Barytsalze sich noch überdies durch das Verhalten gegen Oxalsäure.

Auch die Eigenschaften des Chlorbariums, welches luftbeständige tafelförmige Krystalle bildet, die in Alkohol fast unlöslich sind, unterscheiden dieses von den hygroskopischen und in Alkohol leichter löslichen Chloriden des Strontiums und Calciums. Aehnliche Unterschiede wie die Chloride zeigen auch die salpetersauren Salze.

Die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser und selbst in verdünnten Säuren bietet ein Mittel, den Baryt durch Fällen aus seinen gelösten Verbindungen mit grosser Schärfe zu bestimmen. Die

Digitized by Google

nicht zu concentrirte Lösung der Barytverbindung in Wasser oder verdünnter Säure, Salzsäure oder Essigsäure, wird bis auf 100° C. oder nahe zum Sieden erwärmt, worauf man die nöthige Menge Schwefelsäure zusetzt. Man lässt die trübe Flüssigkeit einige Stunden in gelinder Wärme stehen, bis die Flüssigkeit klar über dem Niederschlag steht; die erstere wird vorsichtig auf ein Filter gegossen, so zwar, dass von dem Niederschlag nichts darauf kommt, weil von dem fein vertheilten Salze etwas durch das Filter gehen, und das Filtrat leicht trübe machen würde. Nach dem Abgiessen der klaren Flüssigkeit wird der Rückstand mit etwas heissem Wasser angerührt, oder damit erwärmt, und nach vollständigem Absetzen die klare Lösung wieder abfiltrirt. Das gleiche Verfahren, Anrühren mit heissem Wasser und Absetzenlassen wird noch einige Male wiederholt, worauf dann zuletzt auch der Niederschlag auf das Filter gebracht wird. Nach dem Auswaschen wird der schwefelsaure Baryt geglüht und gewogen. Eine theilweise Reduction des Salzes zu Schwefelbarium durch die Kohle des Filters ist bei Berührung mit der Luft nicht zu befürchten. Sollte das Filtrat von schwefelsaurem Baryt bei Benutzung von sehr porösem Filterpapier trübe durchfliessen, so ist der Zusatz von Salmiaklösung zweckmässig.

Bei der Fällung des schwefelsauren Baryts kommen nur kleine Fehler zweierlei Art vor; einerseits fällt mit dem schwefelsauren Baryt leicht auch salpetersaurer Baryt oder Chlorbarium in geringer Menge nieder, andererseits löst sich eine kleine Menge des schwefelsauren Salzes in der freien Säure.

Enthält die Barytlösung Salpetersäure, so fällt fast immer mit dem schwefelsauren auch etwas salpetersaurer Baryt als ein schwer lösliches Doppelsalz nieder, was die Bestimmung der Schwefelsäure durch Barytsalze weniger genau macht, als die Bestimmung von Baryt durch Schwefelsäure. Man muss daher die nicht zu concentrirte Flüssigkeit mit überschüssiger Schwefelsäure in der Wärme fällen. Sollte der ausgewaschene Niederschlag nach dem Glühen freien Baryt enthalten, so müsste er nochmals mit Schwefelsäure befeuchtet und erhitzt werden.

Auch beim Fällen von Chlorbarium mit Schwefelsäure fällt zuweilen ein Theil Chlorbarium mit nieder, selbst wenn in der Wärme und mit überschüssiger Säure gefällt wurde, namentlich bei Anwendung von concentrirten Flüssigkeiten. Man muss bei Bestimmung von Baryt nur verdünnte Flüssigkeiten anwenden, und jedenfalls mit überschüssiger Schwefelsäure erwärmen.

Gefällter schwefelsaurer Baryt löst sich in geringer Menge in starker Salpetersäure und in Königswasser; nach Siegle's[1]) Versuchen löst er sich auch etwas in verdünnten Säuren, namentlich in der Wärme, weniger in Essigsäure als in Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure. Die zu fällende Barytlösung darf daher nicht zu viel freie Säure enthalten.

Der Baryt lässt sich durch die Unlöslichkeit des schwefelsauren Salzes leicht von den meisten übrigen Basen trennen, namentlich von den Alkalien, von den Erden und den meisten Metalloxyden, mit Ausnahme des Bleioxyds, dessen schwefelsaures Salz auch kaum löslich ist. Von diesem Oxyd, wie überhaupt von den aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff und von den aus neutralen Lösungen durch Schwefelammonium fällbaren Metallen, lässt es sich auch durch diese Rea-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 144.

Digitized by Google

gentien trennen; von Thonerde, Eisenoxyd und anderen Oxyden durch Fällen mit Ammoniak. Das Schwefelammonium und das Ammoniak müssen jedoch frei von Kohlensäure und Schwefelsäure sein, die Niederschläge müssen rasch abfiltrirt und mit heissem Wasser, nöthigenfalls mit Zusatz von Schwefelammonium oder Ammoniak, ausgewaschen werden, worauf das Filtrat nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ausgefällt wird.

Bei der Unlöslichkeit oder geringen Löslichkeit der schwefelsauren Salze von Strontian und Kalk würden bei gleichzeitiger Anwesenheit von Strontian- oder Kalksalzen deren Sulphate dem schwefelsauren Baryt beigemengt werden. Um Baryt von Strontian zu trennen, wird daher am besten die Lösung der Salze in verdünnter Salzsäure mit Kieselfluorwasserstoffsäure, die frisch bereitet ist, oder wenigstens nicht zu lange in Glasgefässen aufbewahrt war, versetzt, worauf noch Alkohol zugefügt wird, weil Kieselfluorbarium in Wasser etwas löslich, dagegen in Alkohol ganz unlöslich ist. Der krystallinische Niederschlag, der sich aus verdünnten Lösungen erst in einigen Stunden vollständig absetzt, was durch Erhitzen beschleunigt werden kann, wird auf ein gewogenes Filter gebracht, und nach dem Auswaschen getrocknet und gewogen; die Zusammensetzung des trockenen Salzes ist $= 3\,BaF + 2\,SiF_3$, wornach sich der Gehalt an Baryt berechnet.

Der Baryt kann von Strontian so getrennt werden, dass die verdünnte neutrale wässerige Lösung mit chromsaurem Kali gefällt wird, wobei nur chromsaurer Baryt sich niederschlägt, während das Strontiansalz nicht gefällt wird. Diese Methode ist aber ungenau, da auch der chromsaure Baryt nicht ganz unlöslich in Wasser ist. Ebenso giebt die Trennung von Chlorbarium und Chlorstrontium durch absoluten Alkohol ungenügende Resultate, da auch Chlorbarium (s. d. Art. S. 652) darin sich etwas löst.

Vom Kalk kann der Baryt wie vom Strontian in der angegebenen Weise durch Kieselfluorwasserstoffsäure getrennt werden, oder dadurch, dass man die stark verdünnte, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fällt, und den Niederschlag durch Auswaschen vollständig von Kalk befreit. Da schwefelsaurer Kalk in heissem Wasser nicht merkbar löslicher ist als in kaltem, so ist es nicht nöthig, den Niederschlag mit heissem Wasser auszuwaschen. Die Gegenwart freier Salzsäure ist zweckmässig, weil das Kalksalz sich darin etwas leichter löst als in reinem Wasser.

Die Trennung des Baryts von Kalk, indem man die Chlormetalle oder die salpetersauren Salze mit absolutem Alkohol behandelt, der Chlorcalcium oder salpetersauren Kalk leicht löst, giebt, weil die entsprechenden Barytverbindungen nicht ganz unlöslich sind, weniger genaue Resultate als die Fällung mit Schwefelsäure in verdünnten Lösungen.

Aus in Wasser oder Säuren löslichen organischen Verbindungen wird der Baryt durch Zusatz von Schwefelsäure leicht abgeschieden. In der Asche der organischen Substanzen lässt sich der Baryt leicht in der oben angegebenen Weise nachweisen. *Fe.*

Bariumbromid. Brombarium. *Brometum Barii s. baryticum.* Die Formel des wasserfreien Salzes ist $BaBr$, des krystallisirten $BaBr + 2\,aq$. Das Brombarium wird durch Sättigen von Barytwas-

Digitized by Google

ser, Schwefelbarium oder kohlensaurem Baryt mit Bromwasserstoff dargestellt, oder aus Schwefelbarium mit freiem Brom, wobei sich Schwefel abscheidet; beim Sättigen von Barytwasser mit Brom bildet sich bromsaurer Baryt (s. d. Art.) neben Brombarium, welches letztere Salz in der Mutterlauge bleibt.

Das wasserhaltende Brombarium, BaBr + 2 aq., krystallisirt aus seinen wässerigen Lösungen in farblosen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln, die Krystalle sind denen des wasserhaltenden Chlorbariums isomorph; das Salz schmeckt ähnlich dem Chlorbarium, nur herber; es zeigt sich in seinem Verhalten der letzteren Verbindung sehr ähnlich, nur löst es sich leichter in Wasser, und ist selbst in absolutem Alkohol sehr leicht löslich, wodurch es von Chlorbarium getrennt werden kann; 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 0° C. in 1,02; bei 20° C. in 0,96 Thln., bei 40° C. in 0,88 Thln., bei 60° C. in 0,81 Thln., bei 80° C. in 0,74 und bei 100° C. in 0,67 Thln. Wasser (Kremers); seine wässerige Lösung färbt sich bei Zutritt von Luft und Kohlensäure durch freiwerdendes Brom gelb. *Fe.*

Bariumchlorid, Chlorbarium, *Barium chloratum* oder *Chloretum Barii s. baryticum.* Die Formel des wasserfreien Salzes ist BaCl; das wasserhaltende Salz, früher als *Terra ponderosa salita* bezeichnet, = BaCl + 2 aq.

Das Bariumchlorid wird meistens aus dem schwefelsauren Baryt dargestellt, zuweilen durch Auflösen von kohlensaurem Salz.

Die einfachste und gewöhnlichste Methode zur Darstellung des Chlorids aus dem schwefelsauren Salz ist eine indirecte, indem das letztere durch Glühen mit Kohle oder anderen reducirenden Substanzen zuerst in Bariumsulfuret (s. d. Art.) verwandelt wird; das hierbei erhaltene rohe Schwefelbarium wird mit 3 bis 4 Thln. Wasser gekocht, und dann allmälig gewöhnliche Salzsäure zugesetzt, bis die Flüssigkeit neutral oder schwach sauer ist; man setzt dann noch etwas Schwefelbarium bis zur schwach alkalischen Reaction zu, damit die etwa vorhandenen schweren Metalle, Blei, Kupfer Eisen und Mangan, und auch Thonerde gefällt werden; das Filtrat wird zur Trockne abgedampft, in kochendem Wasser gelöst und umkrystallisirt, wobei, wenn die Flüssigkeit etwas alkalisch reagiren sollte, zuvor durch Zusatz von Salzsäure neutralisirt wird.

Um direct den schwefelsauren Baryt in Chlorbarium zu verwandeln, werden gleiche Aequivalente Schwerspath und wasserfreies Chlorcalcium (2 Thle. des ersteren auf 1 Thl. des letzteren) in einem Tiegel bei Rothglühhitze etwa eine Stunde lang geschmolzen, worauf eine Probe an der Luft nicht mehr feucht werden darf. Die geschmolzene Masse wird ausgegossen, nach dem Erkalten gepulvert, darauf mit dem 6- bis 8fachen kochendem Wasser übergossen, einige Mal aufgekocht, worauf das Ganze durch ein dichtes Leintuch oder Papier schnell filtrirt und dann zur Krystallisation abgedampft wird. Die geglühte Masse enthält neben Chlorbarium wasserfreien schwefelsauren Kalk; sie muss nach dem Behandeln mit Wasser bald filtrirt oder abgegossen werden, weil sich sonst wieder schwefelsaurer Baryt und Chlorcalcium bildet, doch erfolgt diese Umsetzung nur allmälig, da der geglühte wasserfreie schwefelsaure Kalk sich nur langsam löst.

Nach Duflos wird das Gemenge von 2 Thln. Schwerspath und

Digitized by Google

1 Thl. Chlorcalcium mit Zusatz von 1/2 Thl. Kienruss geglüht, worauf die Masse wie angegeben behandelt wird; es bildet sich hier neben Chlorbarium Schwefelcalcium, welches letztere in der Mutterlauge bleibt. Die Zersetzung kann auch durch Zusatz von Eisen begünstigt werden; man mengt 2 Thle. Schwerspath und 2 Thle. Eisenfeile mit 1 Thl. Chlorcalcium und etwas Wasser, dampft zur Trockne und glüht dann in einem eisernen Tiegel kurze Zeit, die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten und Pulvern mit Wasser ausgezogen, das Filtrat zur Zersetzung von etwas Schwefelbarium mit Salzsäure versetzt und durch Eindampfen krystallisirt (A. d'Heureuse).

In neuerer Zeit wird das Chlorbarium zuweilen auch im Grossen durch Auflösen des natürlichen kohlensauren Baryts (s. Witherit) in Salzsäure dargestellt und dann durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das rohe Chlorbarium, wie es in den Handel kommt, enthält meistens etwas Eisen, zuweilen Spuren Kupfer und Blei, häufig Chlorstrontium und namentlich Chlorcalcium. Die schweren Metalle können aus der Lösung durch Zusatz von wenig Schwefelbarium gefällt werden, das Eisenoxyd durch Digeriren mit kohlensaurem Baryt; dadurch wird auch das Chlorcalcium zersetzt und als Carbonat gefällt (Henry Wurtz), aber langsam; rascher, wenn man die Lösung des unreinen Chlorbariums mit Barytwasser versetzt und dann Kohlensäure hineinleitet (Gibbs). Chlorstrontium und Chlorcalcium können auch durch Waschen mit Alkohol entfernt werden.

Aus der wässerigen Lösung krystallisirt immer wasserhaltendes Chlorbarium, Ba Ɇl + 2 aq., in wasserhellen, farblosen, flachen, vierseitigen Tafeln, welche dem zwei- und zweigliedrigen System angehören, und den Schwerspathkrystallen ähnlich sind; die Winkel sind $\infty P : \infty P = 93^0\ 20'$; $0P : \frac{1}{2}\breve{P}\infty = 142^0\ 35'$; $0P : \frac{1}{2}\bar{P}\infty = 140^0\ 57'$. Die Krystalle schmecken unangenehm bitter und scharf salzig, sie wirken ekelerregend und giftig; ihr specif. Gewicht ist 2,66 nach Filhol, 3,05 nach Joule und Playfair, ihre cubische Ausdehnung von 0° bis 100° C. = 0,00987.

100 Thle. Wasser lösen bei 15° C. 43,5, bei 105° C., dem Siedepunkt der gesättigten Lösung, 78 Thle. krystallisirtes Salz; nach Gay-Lussac lösen 100 Thle. Wasser bei 0° = 32,62 Thle., und für jeden Grad darüber 0,2711 Thle. wasserfreies Salz mehr auf. Nach Michel und Kraft enthält 1 Liter gesättigte Lösung bei 15° C. (specif. Gewicht = 1,2823) 384,07 Grm. krystallisirtes Salz auf 898,27 Grm. Wasser, oder 328,07 wasserfreies Salz auf 984,27 Grm. Wasser.

Chlorbarium ist in Alkohol schwer löslich; 1 Thl. Salz soll sich in 400 Thln. absolutem Alkohol lösen; nach Fresenius[1]) ist es noch viel weniger löslich, von 99,3grädigem Alkohol braucht es, nach ihm, bei 14° C. etwa 7500 Thle., in der Siedhitze 4800 Thle. zur Lösung.

Das krystallisirte Chlorbarium verwittert nicht an der Luft, bei 100° C. getrocknet sind die Krystalle aber wasserfrei; stärker erhitzt, schmilzt das wasserfreie Salz zu einer farblosen durchsichtigen Masse, die beim Liegen an der Luft durch Anziehen von Feuchtigkeit undurchsichtig wird. Das wasserfreie Chlorbarium hat ein specifisches Gewicht von 3,71, nach Karsten und Filhol; es nimmt an der Luft wieder 2 Aeq. Krystallwasser auf; mit Wasser zusammengebracht, verbindet

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 127.

Digitized by Google

es sich schnell damit unter Wärmeentwickelung. Leichter als für sich schmilzt das Chlorbarium bei Zusatz von Chlorstrontium, ein Gemenge beider zu gleichen Aequivalentgewichten lässt sich über der Spirituslampe schmelzen.

Für sich wird das Chlorbarium beim Schmelzen nicht zersetzt, durch Wasserdampf wird es schon unter der Rothglühhitze zerlegt in Chlorwasserstoff und Barythydrat; mit Schwefel geglüht, wird es nur theilweise in Schwefelbarium umgewandelt. Wasserfreie Schwefelsäure zerlegt das wasserfreie Chlorbarium in der Kälte nicht. Beim Zusammenschmelzen mit Silicaten soll es diese vollständig zersetzen, so dass es zum Aufschliessen derselben benutzt werden kann (Henry Wurtz).

In concentrirter Lösung zersetzt Chlorbarium sich mit salpetersaurem Natron in Chlornatrium und salpetersauren Baryt; mit Glycocoll bildet es eine farblose krystallisirbare Verbindung (s. 1ste Aufl. Bd. III, S. 642); wird Chlorbarium mit Blut zusammengebracht, so bleibt dieses flüssig und fault nicht, Blandet[1]) glaubt deshalb, dass es zu Injectionen bei Cadavern anwendbar sei, um diesen das Ansehen lebender Körper zu erhalten. Das Chlorbarium ist die hauptsächlichste, als Reagens angewendete Bariumverbindung; zuweilen wird es als Gift gegen Ratten u. s. w. angewendet. *Fe.*

Bariumcyanid. Bariumcyanür, Cyanbarium. Formel: Ba Ɛy. Die Verbindung bildet sich beim Sättigen von Barytwasser mit wässeriger Blausäure und Abdampfen bei Abschluss der Luft, oder besser durch Glühen von Ferrocyanbarium (durch Fällen von 2 Thln. gelbem Blutlaugensalz und 1 Thl. Chlorbarium erhalten), bei Abschluss der Luft, Auslaugen des Rückstandes mit heissem Wasser, und Abdampfen des Filtrats in einem Kolben, worauf beim Erkalten der concentrirten Flüssigkeit sich das Cyanbarium abscheidet. Es ist ein weisses Salz, in Wasser ziemlich schwer löslich (nach einer Angabe in L. Gmelin's Handb. 4. Aufl. Bd. IV, S. 334 leicht in Wasser und selbst in starkem Alkohol in der Hitze ziemlich leicht löslich); die Lösung reagirt alkalisch, sie zersetzt sich an der Luft durch Anziehen von Kohlensäure; beim Kochen entweicht Ammoniak und etwas Cyanwasserstoff. *Fe.*

Bariumfluorid. Wasserfrei: Ba F. Die Verbindung scheidet sich ab beim Neutralisiren von Barytwasser mit Fluorwasserstoff, oder beim Mischen der Lösungen von Fluornatrium mit salpetersaurem Baryt. Sie wird auch durch Digeriren von frisch gefälltem, noch feuchten kohlensaurem Baryt mit wässeriger Flusssäure erhalten. Das Fluorbarium bildet ein weisses körniges Pulver oder, durch Abdampfen aus Lösungen erhalten, feinkörnige Krystallrinden. Es ist in Wasser kaum löslich, löst sich aber leicht in Salpetersäure sowie in Salzsäure oder in Flusssäure; beim Glühen wird es nicht zersetzt.

Beim Vermischen der Lösungen von Fluorkalium oder Fluornatrium und Chlorbarium, so wie beim Fällen von in Salzsäure gelöstem Fluorbarium mit Ammoniak bildet sich ein körniges Doppelsalz aus Chlorbarium mit Fluorbarium = Ba Ɛl + Ba F, welches in Wasser viel löslicher ist als das reine Fluorbarium, und beim Abdampfen der Lösung in körnigen Massen krystallisirt. Durch längeres Aus-

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXV, p. 221.

Digitized by Google

waschen mit Wasser wird es zersetzt, indem vorzugsweise Chlorbarium sich löst, während im Rückstande hauptsächlich Fluorbarium bleibt.

Mit Fluorbor und Fluorsilicium bildet das Fluorbarium Doppelverbindungen (s. bei Borfluorid und Kieselfluorid). *Fe.*

Bariumhyperoxyd. Bariumsuperoxyd. Formel: BaO_2, von Gay-Lussac und Thénard zuerst dargestellt. Baryt oder Barythydrat nehmen bei nicht zu starker Glühhitze leicht noch 1 Aeq. Sauerstoff auf, letzteres unter Abscheidung von Wasser, und gehen so in Hyperoxyd über. Zur Darstellung des höhern Oxyds wird daher Baryt in einer Röhre von Porzellan oder schwerschmelzbarem Glase zum dunkeln Rothglühen erhitzt, während man getrocknete und kohlensäurefreie Luft oder reinen Sauerstoff darüber leitet, wobei das Oxyd sich leicht und vollständig in Hyperoxyd verwandelt. Barythydrat schmilzt zuerst beim Erhitzen, und absorbirt den Sauerstoff weniger vollständig. Am vollständigsten gelingt diese Umwandlung bei Anwendung eines Gemenges von Barythydrat mit Kalk und Magnesia, weil die Masse sehr porös bleibt, und daher der Sauerstoff überall eindringt.

Wird auf schwach glühenden Baryt nach und nach das Vierfache seines Gewichts an chlorsaurem Kali gestreut, so bildet sich unter Erglühen Hyperoxyd neben Chlorkalium, welches letztere durch Auswaschen mit Wasser entzogen werden kann, wobei aber das erstere als Hyperoxydhydrat zurückbleibt (Liebig und Wöhler [1]).

Das Bariumhyperoxyd ist ein graues Pulver, es vertheilt sich in Wasser, verwandelt sich dabei aber in Bariumhyperoxydhydrat, $BaO_2 + 6HO$. Dieselbe Verbindung scheidet sich in permutterglänzenden Krystallen ab, wenn man Wasserstoffhyperoxyd mit concentrirtem Barytwasser versetzt; das Hydrat ist wenig löslich in kaltem Wasser, beim Erhitzen damit auf 100° C. zerfällt es in Barythydrat und freien Sauerstoff. In gleicher Weise zersetzt sich das trockene Bariumhyperoxyd beim heftigen Glühen; der dabei zurückbleibende Baryt kann bei schwächerer Glühhitze durch Aufnahme von Sauerstoff sich wieder in Hyperoxyd verwandeln, welches dann beim stärkeren Glühen wieder reines Sauerstoffgas entwickelt; Boussingault [2]), der diese Erscheinungen zuerst beobachtete, meint, dass dies Verhalten ein Mittel abgeben könne, um reinen Sauerstoff in grösseren Massen für technische Zwecke darzustellen; man soll, nach ihm, den Baryt in einer Röhre von glasirtem Steingut dunkelroth glühend machen, dann einen Strom trockener und kohlensäurefreier Luft darüber leiten; nach erfolgter Absorption den Luftstrom absperren und nun stärker glühen, wobei sich jetzt Sauerstoffgas entwickelt; nach beendigter Gasentwickelung wird bei erniedrigter Temperatur wieder Luft über den regenerirten Baryt geleitet und so fort. Reiner Baryt soll auch bei wiederholtem Erhitzen den Sauerstoff der Luft gleich leicht absorbiren, wenn eine geringe Menge Feuchtigkeit vorhanden ist; ist dagegen die Luft absolut trocken, so erfolgt die Absorption schwierig und unvollständig. Enthält der Baryt Kieselsäure und Thonerde, so sintert er bei wiederholtem Erhitzen immer mehr zusammen, und nimmt dann nur wenig Sauerstoff mehr auf. Am zweckmässigsten zeigt sich ein Gemenge von

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXVI, S. 172. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXII, p. 261; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LII, S. 480; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 230.

Digitized by Google

Barythydrat mit Kalk und Magnesia, weil es durchaus porös bleibt (Boussingault).

Das Bariumsuperoxyd wie sein Hydrat lösen sich bei Gegenwart verdünnter Säuren in überschüssigem Wasser unter Bildung von Barytsalzen und Wasserstoffhyperoxyd ohne Entwickelung von freiem Sauerstoff. Wird das Hyperoxyd mit Wasser und verdünnten Säuren versetzt bei Gegenwart von Silbersalzen, Braunstein, Bleihyperoxyd, Platin u. s. w., so entwickelt sich Sauerstoffgas, und zwar aus dem Bariumhyperoxyd wie gleichzeitig aus den genannten Oxyden, es treten hier dieselben Erscheinungen ein, wie bei dem Wasserstoffhyperoxyd (s. d. Art.).

Wird Bariumhyperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, so entwickelt sich bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen Sauerstoffgas; ist die Temperatur des Gemenges hierbei nicht mehr als höchstens 50° bis 60° C., so entwickelt sich ein Theil des Sauerstoffs als Ozon, welches durch den Geruch wie durch seine sonstigen Eigenschaften leicht erkennbar ist. Steigt die Temperatur des Gemenges aber über 70° C., so hat man nur gewöhnlichen Sauerstoff ohne Beimengung von Ozon (Houzeau [1]). Das Bariumhyperoxyd wird durch oxydirbare Körper, wie Kohle, Phosphor, Schwefel, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff u. s. w. natürlich leicht zerlegt, theils schon bei gewöhnlicher Temperatur, theils beim Glühen; in einem raschen Strom von trockenem Kohlenoxydgas über einer grossen Spirituslampe rasch erhitzt, wird es weissglühend, wobei auf der Oberfläche kleine weisse glänzende Flämmchen hervorbrechen, wohl von der Entwickelung von Sauerstoff aus noch unzersetzten Hyperoxydtheilchen herrührend. In gasförmiger schwefliger Säure erhitzt, zeigt sich die Verbrennungserscheinung noch glänzender (Wöhler [2]). In einem Strom von Kohlensäuregas erhitzt, bildet sich aus dem Hyperoxyd kohlensaurer Baryt und freies Sauerstoffgas. Mit organischen Körpern erhitzt, oxydirt es dieselben natürlich, und bewirkt leicht eine vollständige Verbrennung der Kohle, daher Slater [3]) es zum Einäschern schwerverbrennlicher, namentlich Stickstoff haltender Substanzen anwendet (s. S. 351). *Fe.*

Bariumjodid. Jodbarium, Bariumjodür, *Jodetum Barii s. baryticum.* Wasserfrei = BaI, wasserhaltend BaI + 7 aq. (Croft [4]). Jodwasserstoff über glühenden Baryt geleitet, zersetzt sich damit unter Feuererscheinung und Bildung von Jodbarium und Wasser. Das Jodbarium wird ähnlich wie das Brombarium aus Baryt, Schwefelbarium oder kohlensaurem Baryt durch Neutralisiren mit Jodwasserstoff dargestellt, am zweckmässigsten durch Auflösen von Jod in wässerigem Schwefelbarium so lange sich noch Schwefel abscheidet; die farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit wird, um die Luft abzuhalten, rasch in einem Kolben eingedampft und die trockene Masse in wenig heissem Wasser gelöst, worauf man das Filtrat bei Abschluss der Luft erkalten lässt. Das wasserhaltende Salz krystallisirt in feinen Nadeln, welche 7 Aeq. Krystallwasser enthalten, sehr leicht Feuchtigkeit anziehen und

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XL, p. 949; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 499.
[2]) Annal. d. Chem u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 128. — [3]) Chem. Gaz. 1858, S. 58; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 253. — [4]) Chem. Gaz. 1856, p. 125; Chem. Centralbl. 1856, S. 404; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 402.

Digitized by Google

zerfliessen, das Salz ist auch in Alkohol leicht löslich. Bei Abschluss der Luft erwärmt, hinterlassen die Krystalle wasserfreies Salz von 4,91 specif. Gewicht. Bei Zutritt von Luft zersetzt das Jodbarium sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Jod; bei Luftzutritt erhitzt, zerfällt es in freies Jod, das verdampft, und Baryt. Das wasserfreie Salz kann dagegen bei Luftabschluss erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. *Fe.*

Bariumoxyd, Baryt, Baryterde, Schwerspath oder Schwererde, *Terra ponderosa*, *Baryte*, *Terre pésante*, *Barytes* (von βαρὺς, schwer). Eine zu den Erdalkalien gehörende Base. Formel: BaO. Der Baryt ist eine begierig mit Säuren sich verbindende Base, welche daher sich in der Natur nie im freien Zustande, sondern nur als Barytsalz vorfindet, hauptsächlich als schwefelsaures Salz im Schwerspath, und als kohlensaures Salz im Witherit, dann in einigen anderen Verbindungen in verschiedenen weniger häufigen Mineralien, wie im Baryt-Harmotom u. a.

Scheele erkannte zuerst die Baryterde als eine eigenthümliche, von der Kalkerde verschiedene Base; Gahn zeigte dann, dass sie einen Hauptbestandtheil des Schwerspaths (*Spathum ponderosum*) ausmache, Bergmann nannte sie deshalb Schwererde, *Terra ponderosa*; Kirwan gab ihr dann den Namen Barytes (von βαρυς, schwer).

Bariumoxyd bildet sich rasch durch Oxydation von Barium an der Luft bei gewöhnlicher wie bei höherer Temperatur, sowie beim Zusammenbringen des Metalls mit Wasser. Man erhält den Baryt durch Glühen von kohlensaurem, leichter von salpetersaurem oder jodsaurem Baryt für sich, sowie beim starken Glühen von Chlorbarium, und bei Weissglühhitze selbst von schwefelsaurem Baryt in Wasserdampf (Tilghmann). Zur Darstellung von wasserfreiem Baryt verwendet man hauptsächlich das salpetersaure Salz, welches man fein zerreibt, scharf trocknet, und dann in einem gut bedeckten Tiegel von Platin oder Porzellan, besser in einer Porzellanretorte erhitzt, im Anfang gelinde, zuletzt bei der heftigsten Glühhitze, so lange sich noch Gas entwickelt. Das Salz schmilzt zuerst, schäumt in Folge der Gasentwickelung stark auf, und steigt bei nicht sehr vorsichtigem Erhitzen leicht über; bei vorgeschrittener Zersetzung wird die Masse wieder trocken, worauf dann heftig geglüht werden muss, um den Rest des salpetrigsauren Salzes zu zersetzen, welcher sonst dem Baryt beigemengt bleibt. Wird zu lange erhitzt, so zieht das Oxyd, besonders beim Glühen in einem Tiegel, leicht Kohlensäure an, so dass sich wieder kohlensaures Salz bildet.

Besonders lästig ist immer das starke Aufschäumen und leichte Uebersteigen des geschmolzenen Nitrats, was ein sehr langsames Erhitzen und die Anwendung grosser Gefässe nöthig macht. Um diese Uebelstände zu vermeiden, kann man in manchen Fällen, wo die Gegenwart des unlöslichen schwefelsauren Baryts nicht nachtheilig ist, das salpetersaure Salz mit dem gleichen bis dem doppelten Gewicht an Schwerspathpulver mengen, und das Gemenge in einem hessischen Tiegel, der mit einem Brei aus Schwerspathpulver und Wasser ausgestrichen ist, bringen und unter einer Decke von Schwerspathpulver glühen. Man kann hier den Tiegel in einem Gebläseofen rasch und sogleich stark erhitzen, ohne dass die Masse aufschäumt, da sie nicht flüssig

Digitized by Google

wird; aus diesem Grunde kann hierbei auch ein hessischer Tiegel benutzt werden (Mohr[1]).

Im Kleinen kann man Baryt durch Glühen von jodsaurem Baryt bequem darstellen, der ohne zu schmelzen und sich aufzublähen, leicht allen Sauerstoff und alles Jod entwickelt, welches letztere noch aufgefangen und wieder benutzt werden kann.

Aus kohlensaurem Baryt erhält man, nach Abich, durch Glühen im Porzellantiegel im Feuer des Gebläseofens auch reinen Baryt; gewöhnlich verwendet man ein Gemenge von 100 Thln. kohlensaurem Baryt mit 6 bis 10 Thln. Kohle, welches man für sich glüht oder mit Hülfe von Kleister, Oel, Theer u. dergl. zu Kugeln formt und dann in einem bedeckten Tiegel in einem Gebläsefeuer $^3/_4$ bis 1 Stunde stark erhitzt. Man hat, um Baryt für technische Zwecke im Grossen darzustellen, den natürlichen Witherit benutzt, Leplay und Dubrunfaut stellen kaustischen Baryt, den sie zur Scheidung von krystallisirbarem Zucker aus der Melasse verwenden, im Grossen dar durch Glühen von kohlensaurem Baryt mit Holzkohlenpulver[2]).

Jacquelain[3]) erhielt auch reinen Baryt, indem er ein Gemenge von gleichen Theilen kohlensauren Baryt und kohlensauren Kalk in einem Wasserdampfstrom glühte; je nach der Temperatur verloren von 100 Thln. Barytcarbonat 40 bis 50 Thle., oder 80 bis 90 Thle. die Kohlensäure. Kohlensaurer Baryt allein verlor auf diese Weise keine Kohlensäure.

Der durch Glühen aus dem salpetersauren Baryt erhaltene Baryt enthält leicht noch salpetrigsauren und kohlensauren Baryt, im Thontiegel geglüht enthält er Thonerde, Kieselsäure und Eisen, in einem Platintiegel geglüht Platinoxyd in merkbarer Menge.

Der reine Baryt ist eine grauweisse, zerreibliche Masse von 4,7 (nach Karsten), 5,45 specif. Gewicht (nach Filhol), welche ätzend und stark alkalisch schmeckt und giftig wirkt. Er schmilzt erst vor dem Knallgasgebläse oder im heftigsten Essenfeuer zu einer bleigrauen Schlacke. Er zieht an der Luft schnell Wasser und Kohlensäure an, und zerfällt dabei; wird er an der Luft schwach geglüht, so nimmt er Sauerstoff auf, und geht in Bariumhyperoxyd über. Mit Wasser verbindet er sich zu Barythydrat, mit Alkohol bildet er eine Verbindung, $BaO . C_4H_6O_2$ (s. Bd. I, S. 488), mit Methylalkohol ein analoges, $BaO . C_2H_4O_2$ (s. 1. Aufl., Bd. V, S. 263). Durch Elektrolyse wird das Bariumoxyd zerlegt in Barium und Sauerstoff; Kalium entzieht ihm beim Glühen den Sauerstoff; im Dampf von Schwefelkohlenstoff erhitzt, bildet sich kohlensaurer Baryt und Schwefelbaryum. *Fe.*

Bariumoxydhydrat, Barythydrat, Aetzbaryt oder kaustischer Baryt, $BaO . HO$. Reiner frisch geglühter Baryt verbindet sich mit Wasser besprengt mit demselben unter starkem Erhitzen, das selbst bis zum Glühen und Schmelzen des gebildeten Hydrats sich steigern kann. Die Umwandlung des wasserfreien Oxyds in Hydrat erfolgt unter starker Volumsvermehrung, die so bedeutend ist, dass, wenn in einem Platintiegel geschmolzener Baryt Wasser aus der Luft anzieht, der Tiegel selbst zuweilen ausgedehnt wird.

Das Barythydrat bildet mit Wasser in Berührung eine krystallisir-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 27. — [2]) Sillim. Amer. Journ. [2.] T. XVI, p. 276. — [3]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXII, p. 877.

Digitized by Google

bare Krystallwasser enthaltende Verbindung, $BaO . HO + 8 aq.$ (nach Filhol + 7 aq.; nach H. Rose und Noad vielleicht + 9 aq.). Man erhält diese Verbindung, indem man Baryt in siedendem Wasser löst, und die gesättigte Lösung erkalten lässt. Man kann hier zweckmässig das Gemenge von schwefelsaurem mit kaustischem Baryt verwenden, welches, nach Mohr's Vorschlag, durch Glühen von salpetersaurem mit schwefelsaurem Baryt erhalten wird. Oder man glüht für diesen Zweck ein inniges Gemenge von 1 Thl. salpetersaurem Baryt mit $^3/_8$ Thln. Eisen, welches man löffelweise in einen rothglühenden Thontiegel einträgt; die Masse wird erhitzt, bis sie nicht mehr schäumt, dann herausgenommen, und nach dem Zerstossen mit Wasser ausgekocht, wobei Eisenoxyd zurückbleibt (Artus).

Am häufigsten wird das Barythydrat durch Erhitzen des gelösten Bariumsulfurets (s. d. Art.) mit Kupferoxyd (Kupferhammerschlag) dargestellt, bis eine abfiltrirte Probe Bleisalze nicht mehr schwarz, sondern rein weiss fällt.

Darcet hatte früher angegeben, dass man das Barythydrat auch beim Zersetzen von Barytsalzen mit Kalihydrat erhalten könne; Mohr [1]) giebt nun folgende einfache Methode zur Darstellung dieses Hydrats. Eine reine Aetznatronlauge von 1,10 bis 1,15 specif. Gewicht, deren Gehalt an Natron durch Titriren genau bestimmt ist, wird zum Sieden erhitzt, und dann die äquivalente Menge von fein zerriebenem salpetersauren Baryt unter fortgesetztem Sieden zugefügt; nöthigenfalls wird, um alles zu lösen, Wasser in kleinen Mengen zugesetzt; hierbei bleibt nur etwas kohlensaurer oder vielleicht auch etwas schwefelsaurer Baryt ungelöst. Die siedende Flüssigkeit wird, wenn nöthig, durch ein gefaltetes Filter möglichst rasch in eine verschliessbare Flasche filtrirt; beim Erkalten bildet sich eine reichliche Krystallisation des wasserhaltenden Barythydrats, welches durch Abfiltriren und Abtropfen, oder zweckmässig mit Hülfe einer Centrifugalmaschine von der Mutterlauge möglichst vollständig befreit wird. Die Krystalle enthalten dann nur noch sehr wenig salpetersaures Salz eingemengt; um sie ganz davon zu befreien für Fälle, wo das Hydrat absolut rein sein soll, werden sie durch Umkrystallisiren gereinigt.

Statt salpetersauren Baryt kann man Chlorbarium nehmen, nur wird die Gegenwart von Chlornatrium bei der Anwendung des Baryts öfterer hindernd sein, als die des salpetersauren Salzes.

Das krystallisirte Barythydrat bildet wasserhelle, vier- oder sechsseitige, mit 4 Flächen zugespitzte Säulen, sie lösen sich bei 15° C. in 20 Thln., in der Siedhitze in 2 Thln. Wasser (nach Bineau enthält die bei 18° C. gesättigte Lösung auf 29 Thle. Wasser 1 Thl. Baryt); die wässerige Lösung wird als Barytwasser bezeichnet, sie reagirt stark alkalisch, ist ätzend, wird nicht durch Weingeist gefällt, sie zieht begierig Kohlensäure an der Luft an, und bildet unlösliches kohlensaures Salz, welches sich zunächst als ein Häutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet.

Das krystallisirte Barythydrat schmilzt auf 100° C. erhitzt, und verliert dabei 2 Aeq. Wasser; bis zum Rothglühen erhitzt, geht alles Krystallwasser fort, und es bleibt reines Barythydrat, $BaO . HO$, zurück, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt; um reines Hydrat zu er-

---

[1]) Arch. d. Pharm. [2.], Bd. LXXXVIII, S. 38; Chem. Centralbl. 1856, S. 834.

Digitized by Google

halten, ist die Umwandlung der Wasser haltenden Verbindung durch Glühen in wasserfreies Hydrat oft der bequemste Weg. Das Hydrat soll, für sich erhitzt, erst bei Weissglühhitze etwas Wasser abgeben, leicht wenn es bei Zutritt von Kohlensäure erhitzt wird, wo sich kohlensaures Salz bildet, oder wenn es in einem Luftstrom dunkelroth geglüht wird, wo unter Abscheidung von Wasser Sauerstoff aufgenommen und Bariumhyperoxyd gebildet wird.

Die Lösung von Barythydrat dient zur Absorption und Bestimmung von Kohlensäure, wie zur Trennung der Magnesia von den Alkalien, und zu anderen Zwecken. Da das krystallisirte Hydrat wie seine Lösung leichter Kohlensäure anzieht als das trockene Hydrat, so ist es zweckmässig, die Krystalle zu schmelzen, und das so erhaltene wasserfreie Hydrat aufzubewahren. *Fe.*

Bariumoxydsalze, Barytsalze. Von den Bariumverbindungen findet sich am häufigsten und in grösserer Menge der Schwerspath oder Baryt, schwefelsaures Bariumoxyd, weniger häufig findet sich der kohlensaure Baryt oder Witherit; Baryt kommt ferner im Barytharmotom, im Baryto-calcit, im Brewsterit und im Psilomelan vor; geringe Mengen Barytverbindungen sind in vielen Mineralwässern und, nach Forchhammer, auch im Meereswasser enthalten. So wie im Schwerspath sich meistens geringe Mengen von schwefelsaurem Kalk finden, sind auch wohl im schwefelsauren Kalk meistens geringe Mengen Schwerspath vorhanden. Schon Scheele hatte bemerkt, dass auch Pflanzenaschen nachweisbare Mengen von Barytsalzen enthalten; Eckart[1]) fand diese Base neuerer Zeit in der Asche von Buchenholz.

Die Barytsalze bilden sich leicht durch Neutralisation der reinen Base, oder bei Zersetzung von kohlensaurem Baryt oder Schwefelbarium durch die betreffenden Säuren; namentlich wird das Schwefelbarium zu diesem Zweck besonders häufig dargestellt und angewendet; in neuerer Zeit auch wohl der Witherit, der in England in grossen Mengen aufgefunden ist. Die unlöslichen Barytsalze können auch durch doppelte Zersetzung erhalten werden.

Die Barytsalze sind farblos, wenn nicht die Säure gefärbt ist, einige derselben sind in Wasser löslich, die meisten sind darin unlöslich; die in Wasser löslichen Salze lösen sich nur wenig in concentrirten Säuren, die wässerigen Lösungen werden daher durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure krystallinisch gefällt; Wasser löst diese Niederschläge vollständig wieder. Die in Wasser unlöslichen Barytsalze lösen sich meistens in verdünnten Säuren, zum Theil saure Salze bildend. Die Barytsalze der Mineralsäuren sind nicht oder kaum in Alkohol löslich; die Salze von organischen Säuren sind oft in Alkohol leichter löslich als in Wasser. Von den Verbindungen des Baryts mit Mineralsäuren sind namentlich die mit arseniger Säure und Arsensäure, mit Borsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Chromsäure, Schwefelsäure u. a. m., so wie das Fluorbarium und das Kieselfluorbarium in Wasser unlöslich oder kaum löslich, sie lösen sich aber meistens auf Zusatz von verdünnten Säuren, nur der schwefelsaure Baryt ist auch darin fast ganz unlöslich, eine geringe aber merkbare Menge des Salzes löst sich in Königswasser, kaum in Salz- oder

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C. S. 294.

Digitized by Google

Salpetersäure, weniger in Essigsäure (Siegle[1]); es löst sich ein wenig in concentrirter Schwefelsäure, scheidet sich aber auf Zusatz von Wasser wieder daraus ab. Die Barytsalze werden daher durch die neutralen so wie zum Theil durch die sauren Salze der Arsensäure, der Borsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure und Chromsäure gefällt; Kieselfluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure fällen sie auch im freien Zustande; wegen der Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts bringen sogar noch die Lösungen von schwefelsaurem Strontian oder schwefelsaurem Kalk in Barytsalzen Trübung hervor.

Die Barytsalze mit flüchtigen oder in der Hitze zerlegbaren Säuren, wie Salpetersäure, Kohlensäure, werden beim Glühen zersetzt, andere bleiben, bei Abschluss der Luft geglüht, unverändert, während sie, bei Luftzutritt geglüht, sich zersetzen, wie Brom-, Schwefelbarium u. s. w.; Chlorbarium, schwefelsaurer Baryt bleiben beim Glühen unverändert, mag Luft zutreten oder abgeschlossen sein. In Wasserdampf geglüht, werden die Barytsalze mit flüchtigen Säuren zersetzt, Chlorbarium und selbst schwefelsaurer Baryt sollen hierbei Barythydrat bilden. Mit Kohle geglüht, werden die Sauerstoffsalze meist reducirt, ebenso beim Glühen in Wasserstoffgas oder in Schwefelkohlenstoffdampf.

Vor dem Löthrohr färben Chlorbarium, salpetersaurer und besonders essigsaurer Baryt die Flamme grünlich, auch kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt geben, wenn sie in der inneren Flamme stark erhitzt werden, diese Färbung; Barythydrat färbt die Flamme gelblich.

Fe.

Bariumoxysulfurete. Beim Stehenlassen einer Auflösung von Schwefelbarium in kochendem Wasser in einem verschlossenen Gefäss scheiden sich in Folge der Umsetzung des Schwefelbariums mit den Elementen des Wassers (s. unter Bariumsulfuret) zuerst Krystalle von Barythydrat ab. In der davon abgegossenen Flüssigkeit bilden sich dann Krystallisationen von Oxysulfureten (vielleicht auch nur Gemenge von wasserhaltendem Sulfuret mit Oxydhydrat); zuerst scheiden sich schuppige, später körnige Krystalle ab. H. Rose fand die schuppigen Krystalle annähernd nach der Formel $4\,BaO + 3\,BaS + 58\,HO = 4\,(BaO \,.\, 10\,HO) + 3\,(BaS \,.\, 6\,aq.)$ zusammengesetzt. Die körnigen Krystalle entsprechen der Formel $BaO + BaS + 10\,HO$.

Aus einer nicht zu concentrirten Lösung von Schwefelbarium bildeten sich nach etwa zwei Monat langem Stehen grosse wasserhelle, tafelartige Krystalle von der Form eines Hexagonaldodekaëders mit abgestumpften Endecken, ihre Zusammensetzung ist nach Rose $BaO + 3\,BaS + 28\,HO$ oder $BaO \,.\, 10\,HO + 3\,(BaS + 6\,aq.)$.

Alle diese Oxysulfurete sind sehr leicht zerlegbar, sie zerfallen beim Lösen in heissem Wasser in Bariumsulfhydrat und Barythydrat, welches letztere, wenn nicht zu viel Wasser genommen war, beim Erkalten herauskrystallisirt.

Fe.

Bariumrhodanür, Rhodanbarium, Sulfocyanbarium, Schwefelcyanbarium. Formel: $Ba\,CyS_2$, oder wasserhaltend $= Ba\,CyS_2 + 2\,aq.$ Das Salz bildet sich analog dem Rhodankalium beim Glühen von Ferrocyanbarium mit Schwefel. Man stellt das Salz auch dar durch Erhitzen von Rhodanammonium mit Barytwasser, oder durch

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 143.

Digitized by Google

Sättigen der Rhodanwasserstoffsäure mit reinem oder kohlensaurem Baryt.

Das wasserhaltende Salz krystallisirt aus der Lösung in langen weissen glänzenden Nadeln, die an der Luft bald feucht werden und zerfliessen; das Salz ist leicht in Wasser löslich; über Schwefelsäure verwittern die Krystalle. Das wasserhaltende Salz schmilzt beim Erhitzen und färbt sich dabei leicht braun, es erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Das wasserfreie Salz schmilzt bei Abschluss der Luft ohne eine Veränderung zu erleiden. *Fe.*

Bariumselenocyanid, Bariumselenocyanür, eine dem Rhodanbarium analoge in Wasser lösliche Selenverbindung, $BaCySe_2$, von Crookes[1]) dargestellt aber nicht weiter beschrieben.

Bariumselenuret, Selenbarium. Wird durch Erhitzen von selenigsaurem Baryt in Wasserstoffgas für sich erhalten, oder durch Glühen eines Gemenges des Barytsalzes mit $^1/_5$ seines Gewichts von gut durchgeglühtem Lampenruss in einer Retorte, so lange sich noch Gas entwickelt. Das auf letztere Weise dargestellte Selenbarium ist durch Kohle etwas gefärbt. Es ist in Wasser löslich, zersetzt sich aber dabei wie das Schwefelbarium, und bildet Barythydrat und ein höheres mit gelbrother Farbe in Wasser lösliches Selenmetall, dessen Lösung durch Säuren zersetzt wird, indem sich Selenwasserstoff entwickelt und zugleich Selen niederfällt. *Fe.*

Bariumsulfhydrat, $BaS.HS + x\,aq.$, bildet sich wie die Sulfhydrate der Alkalimetalle durch Sättigen von Barytwasser oder von mit Wasser zu einem Brei angemachten reinem Baryt, oder einer wässerigen Lösung von gewöhnlichem Einfach-Schwefelbarium (zu welchem letzteren Zweck die rohe, durch Glühen von Schwerspathpulver mit Kohle erhaltene, mit Wasser angerührte Masse verwendet werden kann) mit Schwefelwasserstoff. Dampft man darauf die Lösung bei abgehaltenem Zutritt der Luft ab und lässt erkalten, so scheidet sich zuerst Barythydrat ab. Auf Zusatz von Alkohol zu der Mutterlauge fällt ein wenig unterschwefligsaurer Baryt mit Schwefel nieder; wird darauf die davon abfiltrirte Flüssigkeit bis zu — 10° C. abgekühlt, so krystallisirt das Bariumsulfhydrat in vierseitigen Säulen aus. Dieses Sulfhydrat ist, nach H. Rose, auch in dem ersten Auszug von rohem Schwefelbarium mit einer ungenügenden Menge kalten Wassers enthalten, so wie in der beim Abdampfen von gelöstem Schwefelbarium erhaltenen letzten Mutterlauge (s. unter Bariumsulfuret S. 664).

Das krystallisirte Bariumsulfhydrat enthält Krystallwasser, welches beim Erhitzen unter Weisswerden der Krystalle fortgeht. Erst bei anfangendem Glühen soll der Schwefelwasserstoff daraus entweichen, und dunkelgelbes, nach dem Erkalten weiss werdendes Einfach-Schwefelbarium zurückbleiben. An der Luft verwittert es zu einer weissen Masse, welche aus unterschwefligsaurem und schwefelsaurem Baryt besteht. Es ist unlöslich in Alkohol, aber sehr leicht löslich in Wasser. Diese Lösung entwickelt beim Kochen Schwefelwasserstoffgas, und fällt

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 161.

Digitized by Google

aus schwefelsaurem Manganoxydul Schwefelmangan unter Entbindung des nämlichen Gases; an der Luft färbt sie sich schnell gelb, indem durch Anziehung von Sauerstoff sich einerseits Wasser und Baryt, andererseits Bariumpolysulfuret bildet. *H. K.*

Bariumsulfuret. Barium verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Schwefel. Diese Verbindungen sind noch nicht direct aus den beiden Elementen hergestellt, sie werden hauptsächlich aus schwefelsaurem Baryt durch Reduction erhalten. Das bekannteste der Bariumsulfurete ist das Monosulfuret, weniger bekannt sind die Polysulfurete.

Bariumsulfuret.

Einfach-Schwefelbarium: BaS. Man erhält dasselbe in fester Form und rein, wenn über in einer Röhre erhitzten Aetzbaryt so lange ein Strom von Schwefelwasserstoff oder Kohlensulfid geleitet wird, als sich noch Wasser (oder Kohlenoxyd) bildet, oder wenn man gepulverten, bis zum Rothglühen erhitzten schwefelsauren Baryt durch Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff reducirt.

In grösseren Mengen stellt man das Schwefelbarium gewöhnlich nicht in der angegebenen Weise dar, sondern reducirt das schwefelsaure Salz durch Glühen mit Kohle oder kohlehaltenden Substanzen, wodurch ein neben unzersetztem Schwerspathpulver noch Kohle enthaltendes und daher grau gefärbtes Product erhalten wird. Beim längeren Glühen von 4 Thln. (1 Aeq.) feingepulverten Schwerspathpulver mit 1 Thl. (4 Aeq.) Kohle bildet sich Schwefelbarium und Kohlenoxyd; die vollständige Zersetzung hängt hier aber nicht allein von der Stärke und Dauer des Glühens ab, sondern wesentlich von der vollständigen Berührung beider Substanzen, die daher sehr fein gepulvert, der Schwerspath am besten geschlämmt, und innig gemengt sein müssen. Sehr zweckmässig sind daher Zusätze von in der Hitze schmelzenden organischen kohlenreichen Substanzen, wie Mehl, Harz, Oel, Theer u. dergl. Berzelius nimmt 8 Thle. Schwerspath, 2 Thle. Kohlenpulver, 1 Thl. Roggenmehl und 1 Thl. Harz; das Gemenge wird angefeuchtet in einem Tiegel eingestampft, dieser gut bedeckt in einem Windofen bei allmälig gesteigerter Hitze einige Stunden stark geglüht. Bei grösseren Mengen ist es vortheilhaft, den Tiegel in einem Töpfer- oder Ziegelofen einen Brand mitmachen zu lassen.

Man kann auch aus dem Gemenge von Schwerspath, Kohle und Mehl mit Zusatz von etwas Wasser einen steifen Teig bilden, aus dem man Kugeln oder Cylinder von etwa $1^1/_2$ Zoll Durchmesser formt, die zuerst getrocknet werden. Man füllt nun einen Windofen etwa 1 Fuss hoch mit glühenden Kohlen, schichtet darüber das trockene Gemenge abwechselnd mit Kohlen, bedeckt das Ganze noch mit einigen Kohlen, und lässt es dann bei heller Rothglühhitze abbrennen. Wenn die Masse in voller Gluth ist, bedeckt man sie mit Asche und Backsteinen, verschliesst die Züge des Ofens, und lässt sehr langsam erkalten. Das nach dem Erkalten herausgenommene rohe Schwefelbarium bildet gewöhnlich noch Kugeln oder Cylinder, ist jedoch stark zusammengesintert, grau und leicht zerreiblich (Liebig).

Sehr zweckmässig ist die Anwendung eines Gemenges von Schwerspathpulver mit $^1/_3$ fetter Steinkohle; man kann es im Tiegel glühen,

Digitized by Google

oder mit Steinkohlentheer einen Teig daraus bilden, der in Brote geformt zwischen Kohlen gebrannt wird. Grüneberg [1]) formt Ziegel daraus, die er mit einer Schicht Thon überzieht; sie werden dann in einem Schachtofen abwechselnd mit Schichten von Kohle gebracht und damit niedergebrannt.

Gibbs hat vorgeschlagen, den schwefelsauren Baryt durch Erhitzen in Steinkohlengas zu reduciren.

Im Fall die Gegenwart von Kali- oder Natronsalzen nicht hindert, z. B. wenn das Schwefelbarium zur Darstellung von kohlensaurem Baryt dienen soll, ist nach Buchholz's Vorschlag der Zusatz von Chlornatrium oder schwefelsaurem Natron wegen der Schmelzbarkeit dieser Salze zweckmässig; man glüht ein Gemenge von 4 Thln. Schwerspathpulver mit 1 Thl. Kohlenpulver und 1 Thl. Kochsalz oder trockenem schwefelsauren Natron. Zur Darstellung von Schwefelbarium im Grossen, glüht Kuczinski [2]) ein Gemenge von 100 Thln. Schwerspath, 200 Thln. Kochsalz und 15 Thln. Kohlenpulver in einem Flammofen, lässt die flüssige Masse ausfliessen, und zieht sie nach dem Erkalten mit heissem Wasser aus; das Filtrat enthält Schwefelbarium, welches zur Darstellung von Barythydrat (durch Behandeln mit Kupferoxyd) oder zur Darstellung von kohlensaurem Baryt (durch Einleiten von Kohlensäure) benutzt werden kann.

Das reine Schwefelbarium, durch Erhitzen von Baryt in Schwefelwasserstoff oder von Schwerspath in Wasserstoff dargestellt, ist eine weisse Masse von hepatischem Geruch und alkalischem Geschmack, leicht und vollständig in Wasser löslich; an der Luft verwandelt es sich durch Einwirkung von Kohlensäure und Feuchtigkeit unter anhaltender und gleichförmiger Entwickelung von Schwefelwasserstoff allmälig in kohlensauren Baryt. Stärkere Säuren zerlegen das Schwefelbarium rasch und vollständig unter lebhafter Schwefelwasserstoffgasentwickelung. Für sich an der Luft erhitzt, oxydirt das Bariumsulfuret sich nur schwierig, in Wasserdampf zum Rothglühen erhitzt, oxydirt es sich zu schwefelsaurem Salz unter Freiwerden von Wasserstoffgas (Regnault).

Das durch Glühen von Schwerspath mit Kohle oder Kohle haltenden Gemengen dargestellte Schwefelbarium ist meistens unrein und von beigemengter Kohle grau oder schwärzlich, es enthält gewöhnlich noch unzersetzten schwefelsauren Baryt. Wasser entzieht ihm das Schwefelbarium, indem Kohle und unzersetzter schwefelsaurer Baryt zurückbleiben. Hierbei treten verschiedene Erscheinungen ein, je nach Quantität und Temperatur des Wassers (H. Rose [3]). Uebergiesst man das rohe Gemenge, welches Einfach-Schwefelbarium enthält, in einem verschliessbaren Gefäss mehrere Male nach einander mit einer zur vollständigen Auflösung unzureichenden Menge kalten Wassers, und lässt dasselbe jedes Mal 24 Stunden damit in Berührung, so enthalten die ersten durch etwas Mehrfach-Schwefelbarium gelblich gefärbten Aufgüsse fast nur Bariumsulfhydrat, $BaS . HS$, was daran erkannt wird, dass die Flüssigkeit mit einer Lösung von neutralem schwefelsauren Manganoxydul versetzt, unter Fällung von fleischrothem Schwefelmangan (und etwas Schwefel, aus dem Mehrfach-Schwefelbarium), reich-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 168. — [2]) Repert. of Patent. Inv. February 1835, p. 151; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXV, S. 455. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LV, S. 415.

Digitized by Google

lich Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Die folgenden Aufgüsse geben mit Mangansalz einen Niederschlag von reinem Schwefelmangan, aber ohne Schwefelwasserstoff zu entwickeln, enthalten daher hauptsächlich Einfach-Schwefelbarium; die letzten wässerigen Auszüge geben aber mit Mangansalz mehr und mehr rein weisse Niederschläge von Manganoxydulhydrat, sie enthalten daher fast nur Barythydrat, welches schwerlöslicher ist als die Schwefelverbindungen. Hiernach hat sich also das Einfach-Schwefelbarium bei wiederholter Behandlung mit ungenügenden Mengen Wasser in Folge der geringeren Löslichkeit von Barythydrat in der angegebenen Weise mit Wasser zerlegt:

$$2\,BaS + 2\,HO = BaO.HO + BaS.HS.$$

Wird das rohe Schwefelbarium mit der zur vollständigen Lösung des Sulfurets nöthigen Menge heissen Wassers behandelt, so verhält sich die Flüssigkeit wie gelöstes Einfach-Schwefelbarium, denn sie giebt mit Mangansalz einen Niederschlag von reinem Schwefelmangan ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Man kann freilich in dieser Lösung statt Bariumsulfuret auch ein Gemenge von gleichen Aequivalenten Bariumsulfhydrat und Barythydrat annehmen, direct lässt sich aber weder die eine noch die andere Annahme bestimmt beweisen.

Lässt man die durch Ausziehen des rohen Schwefelbariums mit heissem Wasser erhaltene Lösung in einem verschlossenen Gefässe stehen, so krystallisirt zuerst als am schwerlöslichsten reines wasserhaltendes Barythydrat, später kommen schuppige, dann körnige Krystalle, beide Bariumoxysulfurete (s. d. Art.), Verbindungen von Bariumsulfuret mit Bariumoxydhydrat. Wird dann die Mutterlauge von den Krystallen abgegossen, in einer Retorte abgedampft, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, und beim Erkalten scheiden sich körnige Krystalle von wasserhaltendem Bariumsulfuret, $BaS + 6$ aq., ab; aus der von diesen Krystallen abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt beim Verdampfen das am leichtesten lösliche reine Bariumsulfhydrat (s. d. Art.).

Das Einfach-Schwefelbarium, welches in dem geglühten Gemenge enthalten ist, zerlegt sich mit Wasser in verschiedene Producte von sehr ungleicher Löslichkeit, von denen das schwerlösliche Barythydrat zuerst krystallisirt, während das am leichtesten lösliche Bariumsulfhydrat in der letzten Mutterlauge bleibt; zwischen beiden bilden sich Oxysulfurete von verschiedener Zusammensetzung.

Das wasserhaltende Bariumsulfuret, $BaS + 6$ aq., ist ein weisses Pulver, welches sich bald gelb färbt; vollständig in Wasser gelöst, wird es durch Mangansalz ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff gefällt; mit wenig Wasser behandelt, löst sich Bariumsulfhydrat, während Barythydrat zurückbleibt.

Das Bariumsulfuret, in Wasser gelöst, wird durch Kochen mit Kupferoxyd, Eisenoxydhydrat u. s. w. leicht zersetzt, indem sich Barythydrat (s. d. Art.) und Schwefelkupfer u. s. w. bilden; durch wässerige Säuren, Kohlensäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. wird es zerlegt unter Bildung von Barytsalz oder Chlorbarium (s. d. Art.) u. s. w. und Entwickelung von Schwefelwasserstoff; Chlor, Brom und Jod zerlegen es, bilden die entsprechenden Haloidsalze, und scheiden Schwefel ab. Das Schwefelbarium ist daher das gewöhnliche Material zur Darstellung der verschiedenen Barytverbindungen.

Ein Gemenge von Einfach-Schwefelbarium mit schwefelsaurem Baryt, welches man durch Glühen des letzteren mit einer unzureichen-

Digitized by Google

den Menge kohlehaltiger Materie erhält (am besten Traganthschleim, womit das Schwerspathpulver zu einem steifen Teig angerührt und zu Kuchen geformt wird), bildet den sogenannten Bologneser Leuchtstein (s. Leuchtsteine).

Dreifach-Schwefelbarium,

BaS_3 soll, nach Vauquelin, neben schwefelsaurem Baryt durch Glühen von 8 Thln. Baryt mit 6 Thln. Schwefel entstehen, wobei sich 1,78 Thle. des letzteren verflüchtigen. Beim nachherigen Auflösen des Dreifach-Schwefelbariums in Wasser bleiben 2,8 Thle. schwefelsaurer Baryt ungelöst. Wird befeuchtetes Dreifach-Schwefelbarium zum Glühen erhitzt und Wasserdampf darüber geleitet, so soll, nach Gay-Lussac, Schwefelwasserstoff entweichen und schwefelsaurer Baryt gebildet werden.

Fünffach-Schwefelbarium,

BaS_5, erhält man in Auflösung durch Kochen einer Lösung von Einfach-Schwefelbarium (oder Bariumsulfhydrat, welches dabei Schwefelwasserstoff entwickelt) mit Schwefel; oder mit unterschwefligsaurem Baryt gemengt, durch Auflösung von Schwefel in kochendem Barytwasser. Es bildet eine gelbe, alkalische Flüssigkeit von bitterem Geschmack, welche im Vacuum über Schwefelsäure zu einer gelblichen, unkrystallinischen Masse eintrocknet, an der Luft unter Abscheidung von Schwefel sich langsam zu unterschwefligsauren Baryt oxydirt. *Fe.*

Bariumsuperoxyd s. Bariumhyperoxyd.

Barnhardtit. Ein nach dem Fundorte einer Grube in Dan. Barnhardt's Land, Cabarras County in Nord Carolina, von Genth benanntes dichtes metallisches Mineral, welches auch bei der Pionir-Mühle in der Phönix- und Vanderberg-Grube in derselben Grafschaft, so wie bei Charlotte in der Grafschaft Mecklenburg vorkommt. Seine Zusammensetzung [1]) entspricht nach den Analysen von Genth, Tayler u. A. der Formel $2 Cu_2S + Fe_2S_3$; er enthält Spuren Silber. Es zeigt keine Spaltbarkeit, sondern nur muscheligen Bruch, ist bronzegelb, metallisch glänzend, bisweilen matt, undurchsichtig; Härte = 3,5, specif. Gewicht = 4,521; spröde, im Striche grauschwarz und etwas glänzend. An der Luft läuft es bald an, namentlich in Berührung mit Feuchtigkeit, und wird dann tombackbraun oder rosenroth. Vor dem Löthrohre schmelzbar unter Entwickelung schwefliger Säure zu einem eisenschwarzen magnetischen Korne, mit Borax zeigt es Eisen- und Kupferreaction, mit Soda und Borax giebt es metallisches Kupfer. *K.*

Barocalcit, syn. mit Barytocalcit.

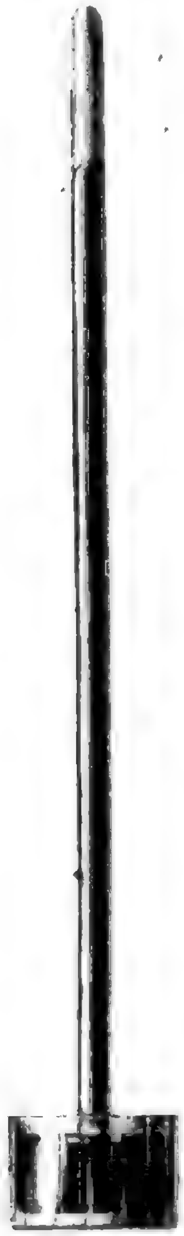
Barometer, Luftschweremesser. Es ist in dem Artikel „Atmosphäre" bereits auf die geschichtliche Entstehung des Barometers und darauf hingedeutet worden, wie man sich die Ueberzeugung verschaffte, dass der Verticalabstand des Quecksilberspiegels in dem Gefässe *n n*, Fig. 60 (s. f. S.), von demjenigen in dem eingesenkten Rohre in der That ein Maass des herrschenden Atmosphärendruckes sei, vorausgesetzt, dass der Raum oberhalb des Quecksilberspiegels im Rohre

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 468.

Digitized by Google

vollkommen luftleer ist. Da der Druck der Luft auf den Spiegel des Quecksilbers im Gefässe wirkt, so kann Gleichgewicht nur dann bestehen, wenn in gleichem Verhältnisse mit der Zu- oder Abnahme des Atmosphärendrucks auch die Höhe der Quecksilbersäule im Rohre wächst oder sich vermindert. Wenn die Säule aus chemisch reinem Quecksilber von 0° C. Temperatur, also von 13,595 specif. Gewicht besteht, so ist im Mittel des Jahres an der Meeresfläche unter 45° nördlicher Breite ihre Höhe gleich 0,760 Meter. Diese mässige Länge, welche das Quecksilberbarometer ohne allzu grosse Schwierigkeiten transportabel zu machen gestattet, ist einer der hauptsächlichsten Gründe, aus welchen man dem Quecksilber vor anderen flüssigen Substanzen den Vorzug als barometrische Flüssigkeit gegeben hat. Da das Quecksilber etwa 10000mal schwerer ist als die Luft an der Meeresfläche, so überträgt sich jede atmosphärische Welle auf das Quecksilberbarometer in 10000mal verkleinertem Maassstabe. Ein Wasserbarometer zeigt die Schwankungen im Spannungszustande der Luft in 13,595mal grösserem Maassstabe als ein Quecksilberbarometer, ein gleichgrosser Irrthum in der Messung der Barometersäule würde also bei Anwendung des Wassers als barometrische Flüssigkeit einen 13,595mal geringeren Fehler in der Messung des Luftdruckes verursachen. Allein eine verticale Höhe von 10,3 Meter, welche die flüssige Säule in einem Wasserbarometer im Mittel besitzt, ist an sich unbequem und macht das Instrument unfähig transportirt zu werden. Zudem aber wäre an jeder barometrischen Ablesung noch eine Correction wegen der Spannung der Wasserdämpfe im luftleeren Raume oberhalb der flüssigen Säule anzubringen, da die Barometerhöhe um den Betrag dieser Spannung zu niedrig befunden würde. Letztere schwankt aber bei den atmosphärischen Temperaturen (— 18° bis + 30° C.) zwischen 1 und 31 Millimeter Quecksilberhöhe oder 13,6 und 421 Millimeter Wasserhöhe, und überdies könnte man bei dem Wechsel der atmosphärischen Temperatur niemals sicher sein, ob in der luftleeren Kammer des Barometers das Maximum der Dampfspannung eingetreten wäre oder nicht. Die Spannung der Quecksilberdämpfe bei den atmosphärischen Temperaturen ist zwar nicht absolut Null, sie beträgt aber bei 25° C. kaum $^1/_{50}$ Millimeter, also eine unter den gewöhnlichen Umständen gar nicht mehr in Betracht kommende Grösse.

Fig. 60.



Aus diesen Gründen ist man von wiederholten Versuchen, Wasser, Schwefelsäure oder andere Flüssigkeiten bei dem Barometer zu verwenden, stets wieder auf das Quecksilber zurückgekommen.

Das Quecksilber des Handels ist häufig nicht rein genug, um zum Füllen des Barometers unmittelbar benutzt werden zu dürfen. Seine Flüssigkeit erscheint verringert, es hängt stark an den Wänden der Gefässe, und lässt, wenn es sich endlich losreisst, insbesondere aber, wenn man es durch Papier filtrirt, etwas Schmutz zurück. Es muss in diesem Falle einem Reinigungsprocesse unterworfen werden. Das

Digitized by Google

einfachste Reinigungsmittel besteht darin, das flüssige Metall mit chemisch reiner, jedoch stark verdünnter Salpetersäure wiederholt zu schütteln. Um indessen auf diesem Wege alle fremdartigen Beimischungen zu entfernen, scheint es nothwendig, das Quecksilber wenigstens einige Wochen hindurch mit der Säure in Berührung zu lassen. Nachher zieht man die Auflösung ab und befreit das Quecksilber durch Auswaschen zuerst mit verdünnter Säure, zuletzt mit destillirtem Wasser, aufs sorgfältigste von aller anhängenden Salzlösung und dann von Säure.

Durch einfache Destillation, oder durch Reduction aus Zinnober mittelst Eisenfeilspähnen, erhält man niemals ganz reines Quecksilber. Es enthält in diesem Falle aufgelöstes Quecksilberoxyd, ist zähe-flüssig und öfters schmutzend. Durch Schütteln mit einer Auflösung von Schwefelwasserstoff oder mit verdünntem Schwefelammonium und nachheriges sorgsältiges Auswaschen kann es indessen leicht und schnell von dieser Beimengung befreit und dadurch ebenfalls in genügend reinem Zustande gewonnen werden.

Das auf die eine oder andere Art behandelte Quecksilber wird getrocknet, mit frisch ausgeglühter Holzkohle zusammengeschüttelt, dann filtrirt, und nun erst in das ebenfalls trockene, ganz reine Barometerrohr, durch einen Trichter mit feiner Oeffnung eingefüllt.

In der Regel gelingt es übrigens auf diese Weise nicht, weder Glasrohr noch Quecksilber von aller anhängenden Luft und Feuchtigkeit zu befreien. Man pflegt daher die flüssige Säule ihrer ganzen Länge nach über Kohlenfeuer bis zum Sieden zu erhitzen, wodurch das Wasser als Dampf, theils schon wegen seiner so sehr verminderten Dichte aufsteigt, theils durch die gebildeten Quecksilberdämpfe mit Gewalt vertrieben wird. Es erfordert indessen grosse Geübtheit und mehrmaliges Auskochen, um hierdurch Luft und Feuchtigkeit aus dem inneren Raume des Rohres vollständig zu vertreiben. Man wird deshalb häufig finden, dass Barometer, kurze Zeit nach der Verfertigung in eine geneigte Lage gebracht, die leere Kammer nicht vollständig ausfüllen, zum Beweise, dass eine geringe Menge Luft darin enthalten ist. Indessen sollte dies auch in der ersten Zeit nicht der Fall sein, so lässt sich doch das Emporsteigen geringer Spuren von Luft durch die Quecksilbersäule bis zu der oberen Leere auf die Dauer kaum vermeiden. Auch schadet dies wenig, wenn der cubische Inhalt der leeren Kammer nur einigermaassen beträchtlich ist. Es sei z. B. die Höhe des leeren Raumes 60 Mm., sein Durchmesser 13 bis 14 Mm., was einem cubischen Inhalt von 8000 Cubik-Mm. entspricht. Die eingedrungene Luftmenge betrage, auf den mittleren Luftdruck von 760 Mm. reducirt, bis zu einem C.-Mm.; so kann die Spannkraft derselben bei der 8000fachen Ausdehnung doch nur $\frac{760}{8000} = 0{,}095$ Mm. ausmachen; und gerade um so viel wird die Barometersäule zu niedrig stehen. Man ersieht aus diesem Beispiel den Nutzen einer geräumigen leeren Kammer, um eine Unvollkommenheit des Barometers, welche auch bei den besten Instrumenten dieser Art auf die Dauer selten ausbleibt, einigermaassen auszugleichen.

Das Auskochen der Quecksilbersäule wird in der neuesten Zeit häufig ganz unterlassen. Man wählt aber Glasröhren von wenigstens 14 Mm. Durchmesser, welche aufs sorgfältigste gereinigt, ausgetrock-

Digitized by Google

net und vor dem Einfüllen erhitzt werden. Auch das Quecksilber wird, am besten unter einer Atmosphäre von Kohlensäure, welche die Oxydation desselben verhindert, bis zum Sieden erhitzt, um Luft und Feuchtigkeit zu verjagen, und dann noch warm, durch einen langen, engen Trichter, der bis zum Boden des Barometerrohres hinabreicht, eingefüllt. Bei einiger Uebung gelingt es auf diese Weise, das Barometer von Luft fast eben so gut wie durch das sorgfältigste Auskochen zu befreien, namentlich wenn man das gefüllte Rohr mit einer Luftpumpe in Verbindung setzt, und das Quecksilber im möglichst luftverdünnten Raume erkaltet. Uebrigens wird auch das Auskochen minder umständlich und gefährlich, wenn man, nach einer von Taupenot[1]) vorgeschlagenen Methode, während des Siedens mittelst der Luftpumpe ein Vacuum über dem Quecksilber darstellt.

Man hat früher geglaubt, ein Barometer sei nur dann von anhängender Luft ganz frei anzunehmen, wenn der obere Quecksilberspiegel eine ebene Fläche bilde und ringsum an den Wänden des Glases anhänge. Dulong hat aber zu zeigen gesucht, dass diese Voraussetzung nicht richtig ist, und dass das Verschwinden der Quecksilberkuppe von einem kleinen Antheil in der metallischen Flüssigkeit aufgelösten Oxyds herrührt, welches sich während des Auskochens gebildet hat. Spätere Versuche haben diese Ansicht bestätigt.

Hieraus erklärt sich nun sehr einfach, warum die nicht ausgekochten Barometer, wenn auch ganz frei von Luft, doch die gekrümmte Oberfläche niemals ganz verlieren. In der That ist die Luft ganz ohne Einfluss auf die Beschaffenheit des Meniskus, und kann in trockenem Zustande weder zur Erhöhung noch zur Erniedrigung desselben beitragen. Dagegen findet man, dass die Höhe der Quecksilberkuppe sich vermindert in dem Grade als man die Feuchtigkeit fortschafft, ohne übrigens, mag man nun streng oder leicht schmelzbares Glas anwenden, jemals in eine ganz ebene Fläche überzugehen.

Die verschiedenen Einrichtungen, welche den Barometern gegeben worden sind, haben zum Zweck, eine genaue Messung der Barometerhöhe zu ermöglichen, und ausserdem das Instrument transportabel zu machen, so dass man während des Transports weder das Zerbrechen der Röhre, noch das Eindringen von Luft zu befürchten hat. Jene Einrichtungen lassen sich in zwei Classen eintheilen. Bei den Gefässbarometern endigt oder mündet das Barometerrohr unten in ein Gefäss, dessen Weite im Verhältniss zu derjenigen des Rohres gross genug ist, damit die vorkommenden Schwankungen in der Höhe der Quecksilbersäule nur geringe Niveauunterschiede im Gefässe herbeiführen. Bei den Heberbarometern ist das Barometerrohr unten in einen kürzeren Schenkel, welcher dem Zutritt der Luft offensteht, umgebogen. Vorausgesetzt, dass das Rohr an den Stellen, wo das untere und das obere Quecksilberniveau sich auf und ab bewegen, gleiche Weite hat, so muss bei einer Zunahme der Barometerhöhe der untere Quecksilberspiegel um ebenso viel sinken, als der obere steigt; die ganze Aenderung fällt weniger in die Augen, weil sie sich auf den unteren und oberen Spiegel zu gleichen Theilen vertheilt. Dagegen bietet das Heberbarometer den Vortheil, sich unbeschadet seiner Güte in kleinerem Umfange und von geringerem Gewichte anfertigen zu

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] T. XLIX, p. 91. Pogg. Annal. Bd. C., S. 475.

Digitized by Google

lassen, als das Gefässbarometer, daher es, als zum Transport geeigneter, auch vorzugsweise den Namen **Reisebarometer** erhalten hat.

1. **Gefässbarometer.** Die gewöhnlichen Zimmerbarometer, welche die Bestimmung haben, als Wettergläser zu dienen, gehören in diese Classe. Gewöhnlich ist dasselbe, wie Fig. 61 andeutet, auf einem Bret befestigt, und zwar so, dass die Quecksilbersäule in eine verticale Richtung kommt, wenn das Bret am oberen Ende aufgehängt wird. Von den Niveauänderungen des Quecksilbers im Gefässe wird bei diesem Instrumente ganz abgesehen. Ein Strich auf dem Bret in der mittleren Höhe jenes Niveaus deutet ein für allemal die Nulllinie an, von welcher aus aufwärts die Quecksilbersäule gemessen wird. Die zu dieser Messung erforderliche Scale, auf Messing in Pariser Zolle und Linien oder in Millimeter getheilt, ist indessen nur in ihrem oberen

Fig. 61.

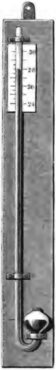


Fig. 62.

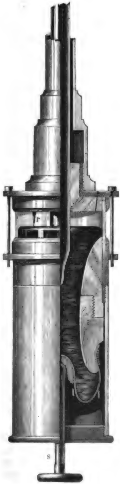


Fig. 63.

Digitized by Google

Theile auf dem Brete angebracht, so weit als der Spielraum des Quecksilberniveaus bei den an einem bestimmten Orte vorkommenden Schwankungen des atmosphärischen Druckes geht. Das Gefässbarometer in dieser unvollkommenen Form gestattet weder den Transport, noch ist es für eine genaue Messung der Quecksilberhöhe geeignet.

Beide Vorzüge besitzt dagegen das Gefässbarometer von Fortin. Das Gefäss und der obere Theil des Rohres dieses Barometers sind in Fig. 62 und Fig. 63 (s. S. 669) in beinahe natürlicher Grösse, das Gefäss halb in äusserer Ansicht, halb im Durchschnitte abgebildet. Dieses Gefäss, in seinem oberen Theile aus Glas bestehend, damit man das Quecksilberniveau sehen kann, besitzt einen beweglichen Boden *ll* von Leder, welcher auf der Seite auf einen Ring von Buchsbaumholz aufgeleimt und festgebunden ist. Mittelst der Schraube *s* kann der bewegliche Boden und folgeweise auch das Quecksilberniveau gehoben und gesenkt werden. Das in die Mitte des Gefässes eingelassene Barometerrohr taucht mit etwas verengter Mündung in das Quecksilber des Gefässes ein. Beim Transport wird die Schraube *s* soweit hineingeschraubt, dass das Quecksilber das Gefäss und das Rohr bis oben hin vollständig erfüllt und somit die ganze Quecksilbermasse gepackt ist, ohne dass bei der Dehnbarkeit des Lederbodens der Ausdehnung des Quecksilbers durch die Wärme der nöthige Spielraum benommen ist. Wenn eine Beobachtung gemacht werden soll, wird die Schraube *s* soweit herausgeschraubt, bis die Elfenbeinspitze *r* sich an dem Quecksilberniveau mit ihrem Spiegelbilde gerade berührt. Dann befindet sich dieses Niveau in einer Horizontalebene mit der äussersten Spitze des Elfenbeinstiftes, welcher mit dem Messingdeckel des Gefässes und der damit zusammenhängenden Messinghülse, welche das Barometerrohr umgiebt, in unveränderlicher Verbindung steht und zugleich dem Nullpunkte der Barometerscale entspricht, welche auf jener Hülse aufgetragen ist. Die Hülse ist, um die Quecksilberkuppe im Rohre beobachten zu können, mit zwei diametral gegenüberstehenden Schlitzen versehen. Ein das Messingrohr umschliessender Schieber *aa*, Fig. 63, ist mit zwei Schlitzen versehen, welche auf diejenigen des Rohres passen, jedoch etwas breiter sind, damit man die Theilung noch sehen kann, an welche sich ein auf dem Schieberrande angebrachter Nonius unmittelbar anschliesst. Der Nullpunkt dieses Nonius entspricht genau den oberen in der nämlichen Horizontalebene befindlichen Rändern der beiden gegenüberliegenden Spalten des Schiebers; man rückt daher bei der Beobachtung den Schieber so, dass die durch jene gegenüberliegenden Ränder gegebene Horizontalebene den Scheitel der Quecksilberkuppe tangirt und dadurch, dass man jene beiden Ränder beim Beobachten zur Deckung bringt, wird ein Fehler der Parallaxe vermieden.

Das Fortin'sche Gefässbarometer ist, gewöhnlich um zwei zu einander rechtwinkelige horizontale Axen drehbar (Cardanische Aufhängung), im Halse eines dreibeinigen Statifs aufgehängt, wie Fig. 64 zeigt. Das bedeutende Gewicht des Gefässes hält das Rohr in verticaler Stellung. Beim Transport bilden die zusammengelegten Beine des Stativs, welche auf ihrer inneren Seite cylindrisch ausgehöhlt sind, das Gehäuse, in welchem das Barometer eingeschlossen wird.

Ein Gefässbarometer, mit Rücksicht auf die hier mitgetheilten Vorschriften ausgeführt, ist nicht nur ein sehr empfindlicher Anzeiger

Digitized by Google

jeder Veränderung des Luftdrucks, sondern gestattet auch, denselben mit grosser Schärfe zu messen. Es eignet sich deshalb vorzugsweise, um die täglichen Schwankungen des Luftdrucks an demselben Orte zu vergleichen. Auch lässt es sich mit derselben Sicherheit als Normalbarometer gebrauchen; d. h. als ein Werkzeug, das niemals seinen Ort verändert und dessen Bestimmung ist: die Richtigkeit des Standes anderer Barometer zu controliren. Das Rohr muss jedoch für diesen Zweck einen inneren Durchmesser von wenigstens 14 Mm. erhalten.

2. Heberbarometer. Da diese Instrumente ihres geringeren Gewichtes wegen sich vorzugsweise zu Reisebarometern eignen, so war man ganz besonders darauf bedacht, denselben Einrichtungen zu geben, welche das Zerbrechen der Röhren durch Stossen des Quecksilbers während des Transportes unmöglich machen und das Eindringen von Luft erschweren.

Bei der von Gay-Lussac angegebenen Einrichtung ist, wie Fig. 65 und Fig. 66 zeigen, der kürzere mit dem längeren Schenkel

Fig. 64.

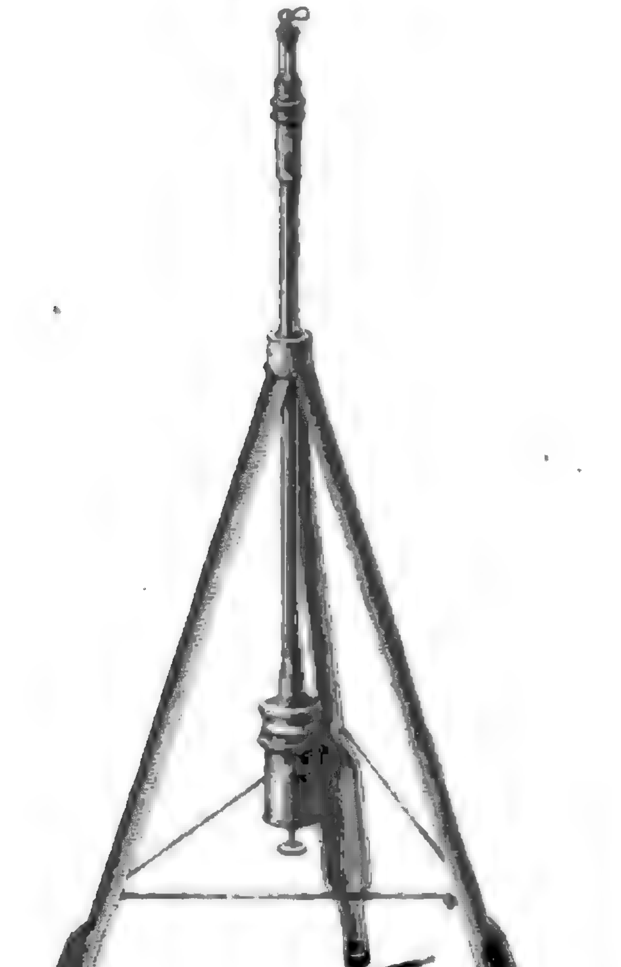


Fig. 65.

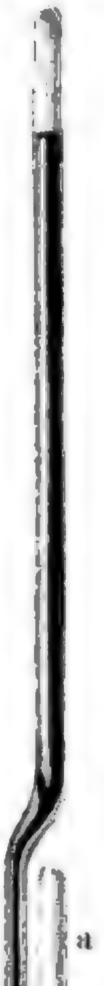
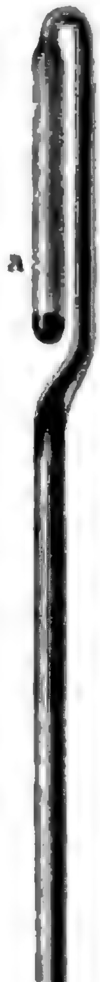


Fig. 66.



durch ein Capillarrohr verbunden und die Quecksilbermenge so abgemessen, dass bei dem Umkehren des Instrumentes aus der Lage Fig. 65 in die Lage Fig. 66 das Quecksilber aus dem kürzeren ganz in den längeren Schenkel treten kann und dann seine Oberfläche in das Capillarrohr fällt. Die Oeffnung *a* im kürzeren Schenkel, durch welche derselbe mit der äusseren Atmosphäre communicirt, ist so eng, dass kein Quecksilber durch dieselbe austreten kann. — Um bei dem Wie-

Digitized by Google

derumkehren das Eintreten von Luft in den längeren Schenkel zu verhindern, hat Bunten, wie Fig. 67 zeigt, eine Erweiterung an der unteren Hälfte des capillaren Theiles des Barometerrohres angebracht und die obere Hälfte des Capillarrohres in die erweiterte Kammer eingeschmolzen. Luft, welche zwischen Quecksilber und Glaswand in diese Kammer gelangen sollte, wird in dem das Capillarrohr umgebenden ringförmigen Raume aufgehalten und kann somit nicht bis in den leeren Raum des Barometers aufsteigen.

Fig. 68.

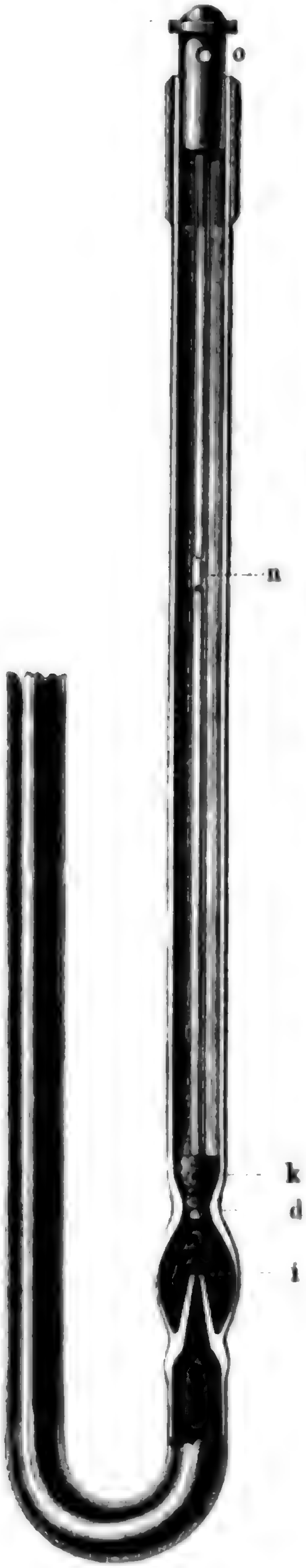


Fig. 67.

Ein sehr zweckmässiger Verschluss wird von Greiner an seinen Heberbarometern angewendet. Der offene Schenkel ist, wie Fig. 68 zeigt, nahe über der Krümmung bei *d* etwas verengt und unmittelbar unter dieser Stelle bauchig erweitert. In diese Erweiterung erhebt sich von Unten die konisch verjüngte Spitze des hier eingeschmolzenen längeren Schenkels. Das Instrument enthält gerade soviel Quecksilber, dass die bauchige Erweiterung noch bis *d* gefüllt bleibt, wenn man durch Neigen des Barometers den längeren Schenkel vollständig mit Quecksilber gefüllt hat. Zum Verschluss dient ein in die Verengung bei *d* passender Kork *k*, dessen durch den Kork gehender Stiel aus einer im Lichten 1 Mm. weiten und bei *n* zugeschmolzenen Glasröhre besteht. Während des Transportes ist der Kork sammt Stiel unverrückbar befestigt; etwaige Ausdehnung des Quecksilbers im Barometerrohre durch Erwärmung findet im Inneren des engen Glasrohres Raum.

Bei aller Vorsicht wird es nicht gelingen, den Eintritt von Luft in die leere Kammer eines Heberbarometers, welches vielfach transportirt wird, gänzlich zu verhindern. Man kann zwar den hierdurch entstehenden Fehler in Rechnung nehmen, wenn man dem Barometer eine gewisse von Kupffer [1]) vorgeschlagene Einrichtung giebt oder wenn man etwas reines Quecksilber in dem offenen Schenkel zusetzt oder herausnimmt, und jedesmal beide Niveaus beobachtet. Es bleibt jedoch immer das Gerathenste, das Heberbarometer sowohl gleich anfangs, als auch je nach zeitweiligem Gebrauche mit einem Normalbarometer zu

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXVI, S. 246.

Digitized by Google

vergleichen und hierdurch ohne Weiteres die Correctionsgrösse der beobachteten Barometerstände auszumitteln.

Bei der Messung der Quecksilberhöhe am Heberbarometer muss der Stand des unteren Niveaus ebensowohl wie derjenige des oberen beobachtet werden, da beide veränderlich sind. Es giebt zwar Heberbarometer, bei welchen das Barometer bei festliegender Scale, oder die Scale bei unverrückbarem Glasrohr so verschoben werden kann, dass das untere Quecksilberniveau mit der Nulllinie der Scale in eine Horizontale gebracht wird. Allein solche Instrumente gehören nicht zu den vollkommeneren Heberbarometern. Bei den besseren Instrumenten ist das Glasrohr sowohl als die Scale fest, und der Nullpunkt der letzteren liegt entweder tiefer als der tiefste Stand, welchen das untere Quecksilberniveau jemals einnimmt, oder er liegt zwischen beiden Niveaus, und die Theilung erstreckt sich von ihm aus aufwärts und abwärts. Im ersteren Falle ist die Quecksilberhöhe durch den Unterschied, im letzteren Falle durch die Summe der beiden Ablesungen gegeben. Häufig, wie z. B. bei den Gay-Lussac'schen Barometern, ist die Scale auf das Glasrohr selbst eingeätzt. Wie dem sein möge, so ist man beim Ablesen doch immer dem Fehler der Parallaxe ausgesetzt.

Man hat mancherlei Mittel ersonnen, um dieser Fehlerquelle zu entgehen. Eins der zweckmässigsten besteht darin, dass man in dem Brett, worauf das Barometer festliegt, an jedem der beiden Beobachtungsorte einen länglichen Spalt fast von der Breite des Rohres einschneidet, so dass man durch denselben, wenn die Quecksilbersäule zwischen Auge und Licht hängt, die Schwankungen bequem beobachten kann. Oben und unten ist das Rohr von einem etwa 12 Mm. hohen Messingcylinder umgeben, der mit dem Metallstreifen, welcher den Nonius trägt, zusammenhängt und mit diesem leicht auf und nieder bewegt werden kann. Der untere Rand der cylindrischen Hülse ist eben geschliffen und so gerichtet, dass die Verlängerung seiner Ebene in den Nullpunkt des Nonius fällt und die Scale rechtwinklig durchschneidet. In dem Metallstreifen selbst, welcher die Scale bildet, befindet sich ein Einschnitt, worin die Platte des Nonius sitzt und nur in verticaler Richtung auf und nieder bewegt werden kann. Die feinere Einstellung geschieht mittelst einer Mikrometerschraube.

Man richtet nun dieses bewegliche Stück ganz so wie die ähnliche Vorrichtung bei dem Gefässbarometer, bis die Ebene des unteren Randes der Hülse den Gipfel der Quecksilberkuppe berührt. Man begreift, dass eine falsche Stellung des Auges unter diesen Umständen unmöglich ist. Die cylindrische Hülse muss eine Höhe von etwa 12 Mm., theils um der Festigkeit willen, theils darum erhalten, damit sie den Quecksilberspiegel beschattet; denn hierdurch wird die richtige Einstellung sehr erleichtert.

Ein anderes Verfahren, um jeder Täuschung, veranlasst durch eine unrichtige Stellung des Auges, vorzubeugen, ist vor mehreren Jahren von Wilh. Weber [1]) in Anwendung gebracht. Man wählt einen Streifen von dickem Spiegelglase zur Barometerscale, und foliirt diesen auf der einen Seite seiner ganzen Länge und halben Breite nach, so dass er in zwei lange schmale Streifen zerfällt, von denen der eine einen Spiegel bildet, der

[1]) Pogg. Annal. Bd. XL, S. 28.

Digitized by Google

andere durchsichtig ist. Auf der anderen Seite, der Grenze des Spiegels und des durchsichtigen Glases gegenüber, wird mit dem Diamanten auf der Glasoberfläche die Scale aufgetragen, so, dass alle Theilstriche zur Hälfte auf der durchsichtigen, zur Hälfte auf der undurchsichtigen Seite liegen. Diese Scale wird, die getheilte Glasfläche nach vorn, vor dem Barometerrohr befestigt, Fig. 69, und man stellt das Auge so davor, dass, während man durch den durchsichtigen Streifen die Quecksilberkuppe des Barometers erblickt, dicht daneben im Spiegel das Bild des Auges erscheint. Hängt nun die Scale genau vertical und sind beide Flächen des Glasstreifens parallel geschliffen, so wird das Auge die richtige Stellung haben, sobald seine Axe sich in gleichem Niveau mit der Quecksilberkuppe befindet; denn in diesem Falle muss die letztere mit dem Augenpunkte und dessen Bild in derselben Horizontalebene liegen. Im Allgemeinen wird man alsdann die Quecksilberkuppe zwischen zwei Theilstrichen der Scale erblicken, und es kommt nur darauf an, diesen Bruchtheil zu bestimmen.

Fig. 69.

Bei einiger Uebung bringt man es bald dahin, ein Zehntel einer halben Linie ziemlich genau abzuschätzen, mithin in der Längenmessung keinen Fehler zu begehen, der die Grenze von ein Zehntel Linie überschreitet, und dieser Grad der Genauigkeit ist in den meisten Fällen vollkommen genügend. Er wird, wie man sieht, bei dem Weber'schen Barometer erreicht, ohne Beihülfe des Nonius, ohne dass Scale oder Rohr berührt oder etwas daran verrückt wird, durch die blosse Ansicht des Instrumentes.

Bei denjenigen Barometern, die mit Mikroskopen versehen sind, ist ebenfalls die richtige Stellung des Auges gesichert, und insofern ein haarscharfes Abmessen der Quecksilbersäule die Zuverlässigkeit der aus barometrischen Messungen gezogenen Resultate zu erhöhen vermag, geschieht es ohne Zweifel durch die Anwendung der Mikroskope. Zu den vollkommensten Barometern dieser Art gehören die von Schiek in Berlin verfertigten [1]). Sie sind mit einer sehr weiten Röhre versehen, deren Durchmesser nie unter 14 Mm. beträgt, damit das Quecksilber die nöthige Beweglichkeit besitzt. Diese Röhre ist so gebogen, dass beide Quecksilberkuppen senkrecht unter einander stehen. Der Messapparat besteht aus einem starken Messinglineale von der Länge der ganzen Quecksilbersäule. Dasselbe ist verschiebbar, trägt unten ein festes, oben ein mit dem Nonius verschiebbares Mikroskop mit Fadenkreuz und ist leicht von dem Instrumente zu trennen, um auf einem eigens dazu verfertigten Etalon geprüft zu werden. Dieser Etalon, von Messing, und wie die Stäbe für 13° R. ajustirt, enthält auf zwei eingelassenen Silberplatten zwei Striche in dem Abstande von 28 Zoll; mit diesen bringt man die Fadenkreuze der beiden Mikroskope in Coincidenz, indem man zuerst das mit dem Nonius verbundene auf 28 Zoll stellt, und dann an dem festen Mikroskope mit einer dazu angebrachten Stellschraube nachhilft. Nonius

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXVI, S. 451. Anmerk.

nd Scale, die beide auf Silber getheilt sind, liegen in einer Ebene nd geben Hundertel der Par. Linie; beiden wird die feine Bewegung urch Mikrometerschrauben ertheilt. Endlich ist das Instrument so ufgestellt, dass man die Scale genau vertical stellen und in dieser tellung unverrückbar erhalten kann. Von einer an der Mauer durch ef eingelassene und eingegypste Schrauben wohl befestigten dicken Bohle gehen horizontal zwei starke eiserne Arme ab, von denen der ntere eine konische Pfanne von Glockengut und der obere einen Ring trägt. In der Pfanne ruht das ganze Instrument mittelst eines isernen konischen Zapfens; oben wird es mittelst des Ringes durch inen, mit einem Scharniere versehenen Stift gehalten. Durch Stellchrauben kann der Stift so lange verschoben werden, bis die Prüfung nit dem Senkblei zeigt, dass die Scale vertical steht. Die Einrichung des Stativs erlaubt, nicht nur das Instrument, unbeschadet seiner enkrechten Stellung, nach allen Seiten zu drehen, sondern auch es us der Pfanne zu heben und bis zu einem gewissen Grade zu neigen.

Heberbarometer, welche mit dieser Sorgfalt ausgeführt sind, stehen bei gleicher Weite der Röhren, den besten Gefäss-Normalbarometern n keinem wesentlichen Punkte nach, sind aber eben so wenig wie diese transportabel.

3. Correctionen. Durch die mit den angegebenen Hülfsmitteln und mit der grössten Sorgfalt angestellte Messung der Quecksilberhöhe erhält man ohne Weiteres in der Regel noch keinen vergleichbaren Ausdruck für das Gewicht der Luftsäule, weil Scale und Quecksilber dem Einflusse der wechselnden Temperatur unterworfen sind und ausserdem die Capillarität auf den Quecksilberstand eine gewisse sich nicht immer gleich bleibende Wirkung ausübt.

Am unbedeutendsten ist die Verbesserung, welche an der beobachteten Barometerhöhe wegen der Ausdehnung der Scale durch die Wärme anzubringen ist, ja man wird bei den meisten derartigen Beobachtungen jene Verbesserung ganz vernachlässigen können.

Gesetzt, eine Scale, welche Pariser Zolle und Linien enthält, habe bei 16,25° C. ihre normale Länge, und es sei bei t^0 ein Barometerstand b abgelesen worden, so ist die wahre Länge:

Bei einer Scale auf Silber: $B = b\,(1 + 0{,}0000191\,[t - 16{,}25])$
„ „ „ „ Messing: $B = b\,(1 + 0{,}0000189\,[t - 16{,}25])$
„ „ „ „ Glas: $B = b\,(1 + 0{,}0000086\,[t - 16{,}25])$.

Gesetzt, eine Millimeterscale habe bei 0° ihre normale Länge, und es sei ein Barometerstand b bei t^0 abgelesen worden, so ist die wahre Länge desselben:

Bei einer Scale auf Silber: $B = b\,(1 + 0{,}0000191\,t)$
„ „ „ „ Messing: $B = b\,(1 + 0{,}0000189\,t)$
„ „ „ „ Glas: $B = b\,(1 + 0{,}0000086\,t)$.

Hat man z. B. auf einer auf Glas geätzten Theilung bei 25° den Barometerstand von 753 Mm. abgelesen, so würde man bei einer Temperatur 0° der Scale eine Länge von 753,15 Mm. beobachtet haben.

Ungleich wichtiger ist die Berücksichtigung des bei verschiedenen Temperaturen ungleichen specifischen Gewichtes des Quecksilbers. Damit die bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Quecksilberhöhen vergleichbare Maasse des Luftdruckes abgeben, müssen dieselben alle auf eine und dieselbe Temperatur reducirt sein. Man wählt hierfür die Temperatur von 0°. Ist die bei t^0 beobachtete Barometerhöhe

Digitized by

b_t, die auf 0° reducirte Barometerhöhe b_0 und nimmt man, was für den vorliegenden Zweck hinlänglich genau ist, den wahren Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers für 1° C. = 0,00018 an, so ist

$$b_0 = \frac{b_t}{1 + 0{,}00018 \,.\, t}, \text{ oder genähert: } b_0 = b_t \,(1 - 0{,}00018 \,.\, t).$$

Man hat an dem beobachteten Barometerstande b_t demnach 0,00018 $.\, t \,.\, b_t$ Scalentheile in Abzug zu bringen. Die folgende Tafel enthält den Werth dieser Correction in Millimetern innerhalb der gewöhnlich vorkommenden Grenzen des Barometerstandes und der Temperaturen für den Fall, dass die Barometerhöhe in Millimetern gemessen wurde:

	8°	10°	12°	14°	16°	18°	20°	22°	24°	26°	28°	30°
730mm	1,1	1,3	1,6	1,8	2,1	2,4	2,6	2,9	3,2	3,4	3,7	3,9
740	1,1	1,3	1,6	1,9	2,1	2,4	2,7	2,9	3,2	3,5	3,7	4,0
750	1,1	1,4	1,6	1,9	2,2	2,4	2,7	3,0	3,2	3,5	3,8	4,1
760	1,1	1,4	1,6	1,9	2,2	2,5	2,7	3,0	3,3	3,6	3,8	4,1

Die Reduction der Barometerstände auf 0° mittelst dieser Tabelle wird um so mehr eine für alle Fälle ausreichende Genauigkeit gewähren, als eine absolut genaue Bestimmung der Quecksilbertemperatur bis jetzt zu den Unmöglichkeiten gehört, und man sich selbst selten versichert halten darf, nicht einen Fehler von einigen Zehntel Grad gemacht zu haben; ein Fehler, der mehr beträgt, als man durch die weitläufigere, aber theoretisch genauere Rechnung gewinnen kann.

Die Temperatur des Quecksilbers stimmt nur in einem verschlossenen Zimmer und bei sehr gleichförmiger Temperatur mit derjenigen der Luft überein. In luftigen Räumen und besonders im Freien wird meistens der Wärmegrad des Quecksilbers hinter dem eines frei aufgehängten Thermometers zurückbleiben, d. h. dieses Thermometer wird bei steigender Temperatur höhere, bei sinkender niedrigere Grade als das Quecksilber zeigen.

Um nun den Temperaturgrad des letzteren in jedem Augenblicke erfahren zu können, pflegt man ein kleines Quecksilberbehälter, in welches ein empfindliches Thermometer quecksilberdicht eingesetzt ist, in der Mitte der Höhe des Barometergehäuses zu befestigen. Dieses Verfahren ist jedoch nur dann untadelhaft, wenn der Behälter aus einem Stücke des Barometerrohres verfertigt ist, denn nur in diesem Falle besitzt die Flüssigkeit in beiden gleiche Empfänglichkeit für äussere Einflüsse.

Vermittelst eines Quecksilberbehälters ohne Wahl lässt sich der Wärmegrad des Barometerquecksilbers um so weniger sicher verbürgen, je weiter es ist und je dickere Wände es besitzt. Aus diesem Grunde giebt auch ein Thermometer, das in das Gefäss eines Gefässbarometers getaucht ist, niemals brauchbare Anzeigen für die Temperatur der Säule. Directe Versuche, in dieser Beziehung angestellt, haben gelehrt, dass der Wärmegrad des oberen Theils der Säule der äusseren Temperatur immer näher stand, als derjenige der unteren Masse. Der Unterschied betrug nicht selten 0,5° bis 0,7° C.

Es ist wahrscheinlich, dass selbst in Heberbarometern die Temperatur des unteren und oberen Theiles der Säule nicht immer ganz

Digitized by Google

gleich ist. Jedenfalls reicht schon der kurze Aufenthalt vor dem Instrumente und die Berührung desselben, welche nöthig ist, den Nonius zu rücken, hin, bemerkbare Aenderungen des Wärmegrades zu erzeugen.

Die auf 0° reducirte Barometerhöhe bedarf noch einer weiteren Verbesserung wegen der Capillardepression, eines Einflusses, welcher erst in Röhren von mehr als 14 Mm. innerer Weite unmerklich wird. Es ist bekannt, dass die Depression eine Function der Röhrenweite ist und zu derselben in einem nahe umgekehrten Verhältnisse steht. Allein die einfach auf Grund dieses Gesetzes entworfenen Tabellen können nur für Quecksilber in offenen, dem Zutritt der atmosphärischen Feuchtigkeit unmittelbar ausgesetzten Röhren, nicht aber für die in einem Barometerrohr eingeschlossene Säule giltig erachtet werden. Die Adhäsion des Quecksilbers zu den Glaswänden nimmt bei gänzlichem Abschluss der Feuchtigkeit auffallend zu und in gleichem Grade vermindert sich die Capillardepression. Auch hat hierauf der Zustand der Reinheit, in welchem sich das Quecksilber befindet, entschiedenen Einfluss.

Schleiermacher und Eckhardt[1]) haben deshalb eine Tabelle mit doppeltem Eingang für die Capillardepression berechnet, so dass dieselbe nicht nur von der Röhrenweite, sondern auch von der Höhe des Meniscus abhängig erscheint. Diese Tafel ist später von Delcros[2]), gleichfalls nach Formeln von Schleiermacher neu berechnet und neuerdings von Pohl und Schabus[3]) durch Interpolation noch beträchtlich erweitert worden. Wir theilen hier einen Auszug aus der letzteren Tafel mit:

Depression in Millimetern.

Durchmesser der Röhre mm	Höhe des Meniscus in Millimetern.									
	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8
2	1,268	2,460	4,396							
3	0,554	1,092	2,068	2,846						
4	0,302	0,598	1,158	1,648	2,046	2,848				
5	0,186	0,368	0,721	1,042	1,321	1,552	1,731			
6	0,122	0,243	0,478	0,698	0,896	1,068	1,210	1,322		
7	0,085	0,168	0,332	0,488	0,631	0,758	0,868	0,959	1,030	
8	0,060	0,120	0,238	0,350	0,455	0,551	0,635	0,707	0,766	
9	0,044	0,088	0,174	0,257	0,335	0,407	0,472	0,528	0,575	
10	0,033	0,065	0,130	0,192	0,250	0,305	0,354	0,398	0,436	
11	0,024	0,049	0,097	0,145	0,189	0,231	0,269	0,302	0,332	0,356
12	0,019	0,037	0,074	0,110	0,144	0,176	0,205	0,231	0,254	0,278
13	0,015	0,028	0,057	0,084	0,110	0,135	0,158	0,178	0,196	0,210
14	0,011	0,022	0,044	0,065	0,085	0,105	0,122	0,188	0,152	0,163
15	0,007	0,016	0,032	0,048	0,064	0,080	0,094	0,106	0,116	0,125

Die Zahlen in der ersten Verticalcolumne sind doppelt so gross, als im Original; allein dort bedeuten sie die Röhrenhalbmesser, nicht die Durchmesser, wie irrthümlich in der citirten Stelle in Poggen-

[1]) Bibliothèque universelle de Genève, T. VIII, p. 3. — [2]) Nouv. Mém. de l'Acad. Roy. de Bruxelles, T. XIV, p. 72; auch Pogg. Annal. Bd. LX, S. 377. — [3]) Wien. Akadem. Berichte, Bd. IX, S. 834.

Digitized by Google

dorff's Annalen und in den meisten deutschen Lehr- und Handbüchern, wo die Delcros'sche oder die ältere Eckhardt-Schleiermacher'sche Tabelle aufgenommen ist, angegeben wurde.

Man begreift in Folge der vorhergehenden Erörterungen, dass die Capillarität auch bei den Heberbarometern nicht ohne Einfluss ist: denn selbst dann, wenn beide Schenkel genau einerlei Weite besitzen, wird man doch in der Regel in dem offenen Rohre, weil hier die Feuchtigkeit freien Zutritt hat, eine bedeutend stärkere Wölbung wahrnehmen. Da hierdurch die Depression vermehrt wird, so folgt, dass Heberbarometer, deren Röhren nicht sehr weit sind, den Luftdruck zu hoch angeben.

Andere Barometerformen. Die Sorgfalt, welche auch die möglichst praktisch ausgeführten Reisebarometer immer noch bei dem Transport in Anspruch nehmen, so wie der Umstand, dass sie durch ihren Umfang und ihr Gewicht dem Reisenden leicht lästig werden, hat Veranlassung zur Construction sogenannter Differenzial- oder abgekürzter Barometer gegeben. Ihre Construction beruht darauf, dass ein gewisses Volumen Luft von atmosphärischer Dichte von der umgebenden Atmosphäre abgeschlossen und mittelst eines Kolbens oder eines mittelst Schraube verschiebbaren Bodens auf einen bekannten aliquoten Theil reducirt wird. Der Druck dieser verdichteten Luft auf ein Quecksilberniveau macht das Quecksilber in einem in dasselbe tauchenden oben offenen Glasröhrchen steigen, und die Höhe dieser Quecksilbersäule, welche man beobachtet, ist ein bestimmter aliquoter Theil der Quecksilberhöhe im Barometer. Wenn z. B. die Luft im Verhältniss von 10 : 9 comprimirt wird, so ist die Höhe der Quecksilbersäule in der Steigröhre des abgekürzten Barometers $^1/_9$ der wahren Barometerhöhe. Speciellere Angaben über die Construction dieser, namentlich durch die Leichtigkeit des Transports ausgezeichneten Instrumente haben August[1]) und Kopp[2]) gegeben. Kreil[3]) hat das Fortin'sche Barometer auf die Hälfte der Länge reducirt, indem er zwei Einstellspitzen in solcher Stellung im Gefässe anbrachte, dass, wenn das Niveau auf die Spitze *a* eingestellt, alsdann das Gefäss gegen die äussere Luft abgeschlossen und nunmehr die Bodenschraube gesenkt wird, bis das Niveau an der Spitze *b* einsteht, die Luft gerade auf die Hälfte der anfänglichen Dichte gebracht ist. Man misst alsdann nur den halben Barometerstand, und die Barometerröhre braucht darum auch nur die Hälfte der gewöhnlichen Länge zu haben.

Alle diese abgekürzten Instrumente haben das gegen sich, dass der Fehler einer Bestimmung ebenso vielmal vervielfacht sich auf die ganze Quecksilberhöhe überträgt, als diese in dem Instrumente verkürzt beobachtet wurde.

Das Aneroidbarometer, von Vidi[4]) erfunden, beruht nicht auf einem hydrostatischen Principe, sondern auf demjenigen der Elasticität. Es besteht aus einer $^1/_4$ Zoll tiefen Metalldose, welche luftleer gemacht und dann hermetisch verschlossen ist. Der obere Boden ist dünn und seine Beweglichkeit durch concentrisch eingeätzte Kreise noch gesteigert, so dass er bei jeder Aenderung des Luftdruckes eine

[1]) Pogg. Annal. Bd. III, S. 329. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XL. S. 62; und später eine zweckmässigere Form Bd. LVI, S. 513. — [3]) Wien. Akad. Bericht, Bd. XIV S. 397. — [4]) Compt. rend. de l'Acad. franc. T. XXIV, p. 975.

Digitized by Google

andere Lage einnimmt. Die Dose ist in eine Holzbüchse eingelegt und mit dem Mittelpunkte des beweglichen Bodens ein Hebelwerk verbunden, welches jede Bewegung, 600 bis 700mal vergrössert, auf einen Zeiger überträgt, welcher sich auf der Aussenseite der Büchse an einer Theilung hinbewegt. Einmal mit einem Normalquecksilberbarometer verglichen, kann das Aneroidbarometer zur fortgesetzten Beobachtung des Luftdruckes dienen, vorausgesetzt, dass es auf einen Fehler von 1 Mm. Quecksilberhöhe nicht ankommt. Veränderungen der Temperatur haben keinen merklichen Einfluss auf den Gang dieses Barometers. Dasselbe ist leicht transportabel, da die Büchse nur etwa 4 Zoll im Durchmesser und $1^3/_4$ Zoll Dicke hat.

Angaben über die Construction eines Maximum- und Minimumbarometers von Geissler sind von G. Bischof [1]) mitgetheilt worden. *Z.*

Barsowit. Ein in den Barsowschen Goldseifen am Flusse Barsowka am Ural vorkommendes Mineral (G. Rose [2]), welches sich hier als Gerölle findet und kleine Soymonit genannte Korundkrystalle einschliesst. Es bildet dichte Massen oder kleinkörnige Aggregate, ist in einer Richtung ziemlich deutlich spaltbar, weiss, die körnige Varietät schwach perlmutterartig glänzend, die dichte matt, an den Kanten durchscheinend; Härte = 5,5 bis 6,0, specif. Gewicht = 2,740 bis 2,752. Vor dem Löthrohre schwer an den Kanten zu einem blasigen Glase schmelzbar, mit Borax langsam und ruhig zu wasserhellem Glase, mit Phosphorsalz desgleichen, Kieselsäure ausscheidend, wobei das Glas bei grösserem Zusatze beim Erkalten opalisirt. Mit gleicher Menge Soda gemischt zu blasigem Glase schmelzbar, das mit mehr Soda schneeweiss und unschmelzbar wird. Durch Kobaltsolution wird das Mineral beim Glühen blau. Das Pulver ist durch Salzsäure leicht zersetzbar und es bildet sich eine dicke Gallerte. Nach Varrentrapp's Analysen entspricht die Zusammensetzung der Formel $3\,CaO\,.\,2\,SiO_3 + 3\,(Al_2O_3\,.\,SiO_3)$, neben Kalk enthält es wenig Magnesia. *K.*

Barwood, Camwood, ein in England vielfältig benutztes Rothholz, dessen Farbstoff, nach einer gemeinschaftlichen Untersuchung von Preisser und Girardin [3]), mit dem Santalin identisch sein soll.

Barystrontianit ist der Stromnit genannt worden, weil er neben kohlensaurem Strontian (Strontianit) auch viel schwefelsauren Baryt enthält. (s. Stromnit).

Baryt, syn. **Bariumoxyd.**

Baryt. Barytin, Barytkrystalle, Barytstein, Schwerspath, schwefelsaurer Baryt, prismatischer Hal-Baryt, Wolnyn, Stangenspath, Bologneserspath, Bologneserstein, Allomorphit, Shoharit, Hepatit, Aehrenstein, Cawk, Litheospore, *Baryte sulfatée*, Barytes, Heavy Spar. Zusammensetzung: $BaO\,.\,SO_3$. Diese Mineralspecies findet sich meistens krystallisirt, zuweilen dicht oder erdig; sie krystallisirt orthorhombisch und wird sehr oft in schön ausgebildeten Krystallen gefunden. Die einfachste Combination ist

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LX, S. 357. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XLVIII, S. 567. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 375.

Digitized by Google

eine rhombische Tafel mit geraden Randflächen, gebildet durch die Längsflächen $\infty P \breve{\infty}$ und das Querdoma $P \bar{\infty}$, dessen Endkanten 78° 18′ messen. Daran sind bisweilen die Combinationskanten durch eine orthorhombische Pyramide P abgestumpft, welche allen Gestalten des Baryts zu Grunde gelegt wird; ihre Endkanten sind = 128° 23′ und 91° 26′, die Seitenkanten = 110° 44′. Oft kommt auch ein Längsdoma $P \breve{\infty}$ vor, dessen Endkanten 105° 6′ messen, und ein Prisma $\infty P \breve{2}$, dessen brachydiagonale Kanten 77° 27′ messen, ausser diesen noch viele andere Gestalten in mannigfachen Combinationen. Je nachdem nun die Längsflächen $\infty P \breve{\infty}$ oder das Prisma $\infty P \breve{2}$, oder ein Doma vorherrscht und mit anderen Gestalten verbunden vorkommen, sind die Krystalle rhombische Tafeln mit geraden Randflächen. $\infty P \breve{\infty} \cdot P \bar{\infty}$, oblonge Tafeln mit zugeschärften Rändern, $\infty P \breve{\infty} \cdot P \breve{\infty} \cdot \infty P \breve{2}$, prismatische Krystalle durch die vorherrschenden Prismenflächen $\infty P \breve{2}$, oder domatische (horizontal prismatische) durch ein Doma, nach den Dimensionen dick- bis dünntafelförmig, kurz- bis langprismatisch oder auch nadelförmig. Die Krystalle sind einzeln auf- oder eingewachsen, gruppirt oder zu krystallinisch-schaligen, stengligen bis faserigen, auch körnigen Aggregaten verwachsen. Sie sind vollkommen spaltbar parallel $\infty P \breve{\infty}$, weniger vollkommen parallel $P \bar{\infty}$, der Bruch ist muschelig, uneben, splitterig, so bei dem dichten, und erdigen. Der reinste Baryt ist farblos oder weiss, meist ist er etwas gefärbt, grau, gelb, roth, seltener braun, grün, blau bis schwarz, glasartig glänzend, zum Theil in Wachsglanz geneigt, auf den vollkommensten Spaltungsflächen in Perlmutterglanz durchsichtig bis undurchsichtig, Strich weiss, Härte = 3,0 bis 3,5, spröde, specif. Gewicht = 4,3 bis 4,7. Erwärmt phosphorescirt er oft, mancher gebrannte auch durch Einwirkung des Sonnenlichts (so der zu künstlichen Phosphoren gebrauchte Bologneserspath, ein stengliger Baryt vom Monte paterno bei Bologna). Der Schwerspath enthält neben schwefelsaurem Baryt öfter geringe Mengen anderer Stoffe als Beimengungen, so Strontian oder Kalk als vicarirende Bestandtheile für Bariumoxyd. In Säuren ist er unlöslich, vor dem Löthrohre zerknistert er heftig, schmilzt sehr schwer zu einer alkalisch reagirenden Masse, die Flamme gelblichgrün färbend; mit Soda schmilzt er auf Platinblech zu einer klaren Masse und giebt in der Reductionsflamme Schwefelbarium. Der Baryt ist ziemlich verbreitet, ohne wesentlicher Gemengtheil von Gebirgsarten zu sein, findet sich am häufigsten auf Gängen, für sich oder in Begleitung anderer Minerale, weniger häufig auf Lagern, in verschiedenen Gebirgsformationen. Besonders schöne Krystalle liefern Ungarn, Siebenbürgen, Böhmen, Sachsen, England, Frankreich u. s. w.; der dichte und erdige ist selten, wie am Harz, bei Freiberg in Sachsen und Herrengrund in Ungarn.

K.

Barytflussspath oder **Fluss-Schwerspath** ist eine Mineralsubstanz aus Derbyshire genannt worden, welche ein 1 Zoll mächtiges Lager im schieferigen Kalkstein bildet und, nach Smithson [1]), 51,5 Proc. schwefelsauren Baryt und 48,5 Fluorcalcium enthält, wahrscheinlich nur ein Gemenge ist.

Barytgelb, Gelbin, auch als gelbes Ultramarin bezeichnet, s. chromsaurer Baryt.

[1]) Schweigger's Journ. Bd. I, 362.

Barythinspath, pyramidaler, s. Edingtonit.

Barythydrat u. a. Barytverbindungen s. Bariumoxydhydrat u. s. w.

Barytin war zuerst das Jervin genannt, weil es mit Schwefelsäure auch ein schwer lösliches Salz bildet.

Barytin nannte Beudant den Baryt.

Barytkreuzstein s. Harmotom 1ste Aufl. Bd. III, S. 781.

Barytmanganerz, syn. mit Psilomelan.

Barytocalcit (Brooke), Barocalcit, hemiprismatischer Hal-Baryt. Ein klinorhombisch krystallisirendes Mineral von Alston-Moor in Cumberland in England, welches der Formel $CaO . CO_2 + BaO . CO_2$ entspricht. Die leicht erkennbaren Krystalle zeigen vorherrschend ein klinorhombisches Prisma ∞P von 95° 15′ mit einer schiefen Endzuschärfung durch eine Hemipyramide P' mit dem Endkantenwinkel 106° 54′, ausser diesen sind noch einige andere Gestalten untergeordnet. Er ist vollkommen spaltbar parallel P' und weniger deutlich parallel $P'\infty$, der Abstumpfungsfläche der Endkanten von P'. Gelblichweiss, glasglänzend, durchscheinend, Strich weiss, Härte = 4,0, spröde, specif. Gewicht = 3,6 bis 3,7. Vor dem Löthrohre unschmelzbar wird er trübe und dann alkalisch reagirend, mit Soda auf Platinblech schmilzt er zu einer unklaren Masse, auf Kohle wird er zersetzt, die Baryterde geht mit der Soda in die Kohle und Kalk bleibt zurück. In Salzsäure ist er mit Brausen auflöslich.

Den Namen Barytocalcit gab Thomson auch einem blätterigen Minerale, welches zwischen Leeds und Harrowgate in Yorkshire vorkommt und 71,9 Procent schwefelsauren Kalk, 28,1 schwefelsauren Baryt enthalten soll [1]), so wie Johnston endlich auch den Alstonit mit dem Namen Barytocalcit belegte [2]).

Barytocölestin sind zwei Mineralien genannt, von denen eines krystallinisch bei Kingstown in Canada, das andere orthorhombisch krystallisirend häufig im Dolomit des Binnenthales in der Schweiz vorkommt, weil sie schwefelsauren Strontian und Baryt (die Bestandtheile des Cölestin und Baryt) enthalten. Da jedoch das Mineral aus dem Binnenthale nach Sartorius [3]) von Waltershausen 87,8 schwefelsauren Baryt gegen 9,1 schwefelsauren Strontian enthält, so ist es richtiger als eine Abänderung des Baryts anzusehen, während das von Kingstown, nach Thomson, nahezu 2 Aeq. $SrO . SO_3$ gegen 1 Aeq. $BaO . SO_3$ enthalten soll, beide also nicht zusammengehörig angesehen werden können. Letzterem würde sich eher ein dichtes Mineral aus dem Kreidemergel von Moen anschliessen, wenn es kein Gemenge ist, weil Pfaff [4]) darin 40,0 Procent schwefelsauren Strontian, 28,3 schwefelsauren Baryt, 15,5 schwefelsauren Kalk, 13,5 kohlensauren Kalk und 2,5 Wasser fand. *K.*

Barytophyllit nannte E. F. Glocker den Chloritoid, s. d. A.

Barytspath, Schwerspath s. Baryt.

---

[1]) Outl. of Min. T. I, p. 106. — [2]) Philos. Magaz. [3] Bd. VI, S. 1.
[3]) Pogg. Annal. Bd. XCIV, S. 134. — [4]) Schweigger's Journ. Bd. XV, S. 377.

Digitized by Google

Barytstein ist dichter Baryt.

Barytwasser s. Bariumoxydhydrat.

Basalt, ein gemengtes Gebirgsgestein, dessen Gemengtheile aber so innig und klein sind, dass es meist vollkommen dicht und homogen erscheint und man die Gemengtheile durch das Auge kaum unterscheiden kann, unter denen der Olivin am deutlichsten hervortritt. Das dichte, zum Theil kugelig und säulenförmig abgesonderte, auch porphyrartige (durch Krystalle des Augit, Amphibol, Labradorit) mandelsteinartige oder schlackige feste und sehr zähe, graulich-, bläulich-, bräunlich- oder selten grünlich-schwarze, matte oder schimmernde Gestein mit unebenem oder splitterigem, im Grossen flachmuscheligem Bruche, mit dem specif. Gewichte = 2,8 bis 3,2, lässt die Gemengtheile schwierig feststellen. Man nimmt im Allgemeinen an, dass das Gemenge vorzüglich aus Labradorit, Augit, Olivin, Magneteisenerz und einem sogenannten Zeolith bestehe, und das zuerst von C. Gmelin nachgewiesene, durch vielfache Untersuchungen Anderer bestätigte Verhalten, in Säuren sich in einen zersetzbaren und einen unzersetzbaren Theil zu zerlegen hat die Mittel an die Hand gegeben, die Gemengtheile und die relativen Mengen derselben durch Berechnungen nach Möglichkeit zu ermitteln. So einfach auch das Verfahren erscheint, das Gestein durch Säuren, wie durch Chlorwasserstoffsäure oder durch Schwefelsäure, in zwei Theile zu zerlegen und darauf Rechnungen zu gründen, denen die Mengenverhältnisse der Bestandtheile der bezüglichen Minerale zu Grunde gelegt werden, so haben bis jetzt die zahlreichen Untersuchungen der Basalte dargethan, dass dieses Verfahren nicht ausreicht, weil die Resultate untereinander zu sehr abweichen, überdies auch nicht vorauszusetzen ist, dass die Gemengtheile wirklich immer dieselben sind, insofern nämlich der Labradorit durch Nephelin(?) oder einen anderen sogenannten Feldspath, der Augit durch Amphibol ersetzt werden, der zeolithische Bestandtheil aber sehr verschieden sein kann. Der Olivin, welcher meist in kleinkörnigen Krystalloïden oder körnigen Aggregaten ausgeschieden sichtbar ist, das Magneteisenerz, zum Theil auch titanhaltig, und der zeolithische Bestandtheil werden zwar durch kalte Salzsäure ganz aufgelöst, doch werden auch der Augit und der Labradorit oder die Vertreter derselben davon angegriffen, wenn die Säure stark genug ist, und da selbst der natürliche Zustand des zu untersuchenden Gesteins auf die Löslichkeit Einfluss hat, so können die Gemengtheile nur annähernd aus der Berechnung hervorgehen. Die Bestandtheile der Basalte sind, wie schon aus der als Gemengtheile angenommenen Mineralspecies ersichtlich ist, Kieselsäure (im Durchschnitt um 50 Procent herum), Thonerde, Eisenoxydul, Kalk und Magnesia, Kali, Natron und Wasser, oft etwas Manganoxydul, deren Mengen gegen einander sehr wechseln, wie die zahlreichen Analysen zeigen [1]). Es ist hiernach bei ferneren Untersuchungen nicht allein das Verhalten des Basaltes verschiedener Fundorte und verschiedener Proben desselben Fundortes gegen kalte und erwärmte Säuren in gewissem Grade der Concentration, sowie gegen Alkalien

[1]) Rammelsberg, Handwörterb. des chem. Theils der Min. u. Suppl. Berlin. — Kenngott, Uebersicht der Resultate min. Forschungen 1844 bis 1849, S. 272; 1850 bis 1851, S. 163; 1853, S. 147.

Digitized by Google

zu prüfen, sondern es müssen dabei gleichzeitig vergleichende Untersuchungen mit den einzelnen vorausgesetzten Mineralen bezüglich des verschiedenen Löslichkeitsverhältnisses angestellt werden, auch verdient die von A. Bensch[1]) gemachte Beobachtung einige Beachtung, zufolge welcher fein zerriebener Basalt durch längere Einwirkung von Wasser angegriffen wurde. *K.*

Basaltglas. Basalt schmilzt für sich zu Glas, und lässt sich als Zusatz zu dunkelgrünem oder schwarzem Glas gebrauchen; Stickel nimmt 1 Thl. Basalt, 2 Glasscherben, 2 Soda, 1 Asche und $^1/_{60}$ Braunstein.

Basaltit wurde ein dem Basalt sehr ähnliches, bei Zwickau in Sachsen anstehendes Gestein genannt, welches anstatt Olivin Quarz enthält. Auch erhielt diesen Namen der Melaphyr. Neuerdings gebrauchte F. Senft[2]) diesen Namen, um im Allgemeinen eine Gesteinsgruppe zu benennen, welche den Dolerit, Anamesit, Basalt und die Wacke mit ihren Unterarten umfasst. *K.*

Basaltjaspis wird ein halbverglaster Mergel oder Grauwackenschiefer wegen der Aehnlichkeit mit gewissen Abänderungen des Jaspis genannt. *K.*

Basaltspeckstein heissen in Blasenräumen mancher Basaltmandelsteine vorkommende an Speckstein erinnernde Massen, welche zum Theil, nach Scheerer, eine dem Neolith ähnliche Zusammensetzung haben sollen. *K.*

Basanit findet man als Synonym des Basaltes, da es wahrscheinlich ist, dass die Alten darunter den Basalt verstanden, auch als Synonym des Lydit oder Probirstein genannten schwarzen Kieselschiefers. *K.*

Basanomelan nennt F. v. Kobell[3]) den tafelartige oft rosettenförmige Gruppen (Eisenrosen) bildenden Hämatit vom St. Gotthard (s. Hämatit). *K.*

Base, Basis. Dieser Ausdruck wird zuweilen gleichbedeutend mit Radical oder Element (s. d. Art.) genommen, insofern damit die in einer Reihe von Verbindungen vorkommende gemeinschaftliche Basis oder Grundlage bezeichnet wird. Gewöhnlich versteht man unter Basen Verbindungen, welche den Säuren in ihren Eigenschaften entgegengesetzt sind, und sich mit diesen zu Salzen oder salzartigen Verbindungen vereinigen (s. d. folgd. Art.).

Basen, anorganische; Salzbasen, Metalloxydbasen, basische Oxyde. Als Basen bezeichnet man überhaupt die Verbindungen, welche die Fähigkeit haben sich mit Säuren zu sogenannten Salzen zu vereinigen. Man unterscheidet anorganische und organische Basen. In weitester Bedeutung zählt man zu den anorganischen Basen alle die binären Verbindungen der ersten Ordnung, welche die Fähigkeit haben sich mit ähnlich zusammengesetzten Körpern zu binären Verbindungen der zweiten Ordnung zu Salzen zu verbinden, Körpern, bei

---

[1]) Erdmann's Journ. Bd. LXIII, S. 317. — [2]) Classification und Beschreibung der Felsarten, S. 63 u. 272. — [3]) Journ. f. prakt Chem. Bd. XIV, S. 411.

Digitized by Google

deren elektrolytischer Zersetzung die Basen sich am elektronegativen Pol abscheiden, daher sie von Berzelius als die elektropositiven Bestandtheile der Salze bezeichnet werden. In diesem weiteren Sinne genommen, sind die Basen daher elektropositive Verbindungen von Metallen mit verschiedenen Metalloïden, Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Fluor, Cyan. Im engeren Sinne bezeichnet man nur die betreffenden Sauerstoffverbindungen, die Metalloxyde, als Basen oder Sauerstoffbasen, und darnach sind hierunter also elektropositive Oxyde verstanden, welche sich mit Sauerstoffsäuren zu Salzen vereinigen, und aus diesen Verbindungen bei der Elektrolyse am negativen Pol abscheiden, also den positiven Bestandtheil der Salze bilden.

Die basischen Metalloxyde werden nach ihren Eigenschaften, und denen der Metalle gewöhnlich in vier Gruppen getheilt: die Alkalien (Bd. I, S. 436), die alkalischen Erden oder Erdalkalien, die Erden und endlich die Erzmetalloxyde (s. d. Art.), welche letztere auch als Oxyde der schweren Metalle bezeichnet werden.

Die Metalloxydbasen haben verschiedene Zusammensetzung; sie enthalten auf 1, zuweilen auf 2 Atom Metall 1 At., oder auf 2 At. Metall 3 At., einige wenige auf 1 At. Metall 2 At. Sauerstoff. Die erste Reihe von Metalloxyden von der allgemeinen Formel RO hat die stärksten basischen Eigenschaften, wie die Alkalien und Erdalkalien, die Oxyde von Blei, Kupfer, Silber u. a., die Oxydule von Eisen, Mangan, Kobalt u. s. w. Ihnen nahe stehen die Basen R_2O, wie die Oxydule von Kupfer und Quecksilber, die für sich im freien Zustande etwas weniger constant sind. Diese Basen mit 1 At. Sauerstoff nehmen von den einbasischen Säuren, wie Schwefelsäure Salpetersäure, 1 At. auf zur Bildung neutraler Salze, und werden daher auch als einsäurige Basen bezeichnet.

Die Basen R_2O_3, wie die Oxyde von Aluminium, von Eisen, Chrom u. s. w., und einige wenige, die wohl auch als RO_3 bezeichnet werden, wie Wismuthoxyd, Antimonoxyd, haben im Ganzen schwachbasische Eigenschaften; sie verbinden sich mit den stärkeren Säuren, ohne sie vollständig zu neutralisiren, sie verbinden sich aber auch umgekehrt mit stärkeren Basen und verhalten sich diesen gegenüber wie Säuren. Diese Basen nehmen auf 1 At. von den einbasischen Säuren 3 At., von den dreibasischen Säuren 1 At. auf; sie werden daher als dreisäurige Basen bezeichnet.

Von den Oxyden RO_2 haben nur wenige noch schwach basische Eigenschaften, wie Vanadinoxyd, VO_2, das Zinnoxyd oder die Zinnsäure, SnO_2, die Titansäure, TiO_2, sie bilden mit den Säuren daher nur lose Verbindungen, in welchen 2 At. einbasische Säuren mit 1 At. RO_2 verbunden, daher diese Oxyde als zweisäurige zu bezeichnen sind.

Verbindungen der mehrsäurigen Basen, in welchen z. B. neben 1 Atom einer dreisäurigen Base 3 Atome von verschiedenen einbasischen Säuren enthalten sind, wurden noch nicht näher untersucht.

Die Basen zeigen sich nun sehr verschieden in Bezug auf ihre Eigenschaften. Einige derselben sind in Wasser leicht löslich, wie die Alkalien (s. Bd. I, S. 436); andere sind schwer löslich, wie die Erdalkalien, oder kaum löslich, oder unlöslich darin, wie die Erden und die Oxyde der schweren Metalle.

Die löslichen Basen zeigen eine besonders starke Einwirkung auf einzelne Pflanzenfarben (sie färben die blauen Tincturen von Veilchen,

Digitized by Google

Dahlien, Rittersporn grün, die gelbe Curcumatinctur oder Lösung von Chrysophansäure braun oder braunroth, die geröthete Lackmustinctur wieder blau u. s. w.), (s. Bd. I, S. 438); die in Wasser wenig oder gar nicht löslichen Basen zeigen diese Einwirkung weniger stark oder gar nicht. Die löslichen Basen wirken oft zerstörend auf organische Stoffe, sie sind ätzend oder kaustisch; die weniger löslichen oder unlöslichen schmecken schwach oder sind ganz geschmacklos. Die Salze dieser Basen sind sehr beständig, sie lösen sich ohne Zersetzung in Wasser, selbst flüchtige Säuren, wie Schwefelsäure und Kohlensäure u. s. w., werden durch Erhitzen oft nicht oder unvollständig ausgetrieben; nur zerlegbare Säuren, wie Salpetersäure oder organische Säuren können in Verbindung mit den Basen zerstört werden. Die stärkeren Basen neutralisiren selbst die stärksten Säuren vollständig, so dass die neutralen Salze mit diesen nicht mehr auf Pflanzenfarben reagiren, sich gegen diese ganz indifferent verhalten, während die neutralen Salze mit schwachen Säuren noch mehr oder weniger deutliche basische Reaction zeigen.

Die schwächeren Basen bilden mit den stärkeren Säuren neutrale Salze, welche sauer reagiren und sich oft wie schwache Säuren verhalten; so die neutrale schwefelsaure Thonerde, sie löst Eisen wie verdünnte Schwefelsäure, zersetzt wie diese die Metallchloride unter Entwickelung von Chlorwasserstoff, die salpetersauren Salze unter Abscheidung von Salpetersäure. Mit schwachen Säuren bilden diese Basen gar keine oder wenig beständige leicht zerlegbare Verbindungen, so die Thonerde mit Kohlensäure. Die Salze der schwächeren Basen sind überhaupt leicht zerlegbar, Wasser entzieht ihnen oft schon die Säure mehr oder weniger vollständig; auch durch Erhitzen werden die flüchtigen Säuren leicht ausgetrieben. Diese schwächeren Basen bilden mit stärkeren Basen, RO, salzartige Verbindungen, in welchen sie als Säuren oder als elektropositive Bestandtheile auftreten, so die Thonerde in den Aluminaten, so das Eisenoxyd gegenüber dem Eisenoxydul im Magneteisenstein u. a. m.

Man hat früher versucht, die Stärke der einzelnen Basen, ihre Verwandtschaft gegenüber den Säuren, zu bestimmen und die relative Grösse dieser Verwandtschaft in Zahlen auszudrücken; man glaubte, dass eine Base um so stärker sei, je weniger derselben erfordert werde, um eine bestimmte Menge Säure zu sättigen; danach müsste also die Stärke der Basen sich umgekehrt proportional den Atomgewichten derselben verhalten; die Magnesia (20) müsste eine stärkere Base sein als Kali (47), das Lithion (14,5) müsste die stärkste Base sein, was allen Erfahrungen widerspricht. Auch die Abscheidung einer Base durch eine andere ist nicht allein maassgebend, weil es hier auf die Löslichkeit der Verbindungen, auf das Lösungsmittel und die Temperatur ankommt, und die Erscheinungen daher nach Umständen wechseln.

Die Metalloxyde bilden mit den Elementen des Ammoniaks zum Theil eigenthümliche Verbindungen von stark basischen Eigenschaften, die **Metallamine**, Verbindungen, welche nach dem Typus Ammoniak, H_3N, oder in Verbindung mit Säuren nach Ammoniumoxyd, $H_4NO.HO$ oder $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$, zusammengesetzt sind, und hierdurch wie auch durch manche andere Eigenschaften sich den organischen Basen anschliessen, daher soll die Constitution derselben, so weit sie bekannt ist, im An-

Digitized by Google

hang unter dem Artikel Basen, organische, besprochen werden; ausführlicher werden die einzelnen Verbindungen Cupramin, Platinamin, Kobaltamin oder Kobaltiak bei den einzelnen betreffenden Metallen, bei Kupfer, Platin, Kobalt, Palladium, Quecksilber, Rhodium, Ruthenium unter dem Artikel Platinbasen u. s. w. beschrieben werden. *Fe.*

Basen, organische. Als organische Basen bezeichnet man im engeren Sinne eine Classe von zusammengesetzten stickstoffhaltigen Körpern, welche die Eigenschaften der basischen Metalloxyde besitzen, Materien also, die sich mit Säuren zu Salzen verbinden und die Metalloxyde in ihren Verbindungen zu vertreten vermögen. Die Oxyde des Methyls und Aethyls sind ebenfalls organische Basen, aber von besonderer Art, sie vereinigen sich mit Säuren und heben ihre sauren Eigenschaften völlig auf, allein in diesen Verbindungen ist der Charakter der Salze nur schwach ausgesprochen. Der allgemeinste Charakter von allen Salzen ist die Vertretbarkeit ihrer Säure durch eine andere Säure, und ihrer Base durch eine andere Base. Vermischen wir schwefelsaures Natron und salpetersauren Baryt, so wissen wir, dass Baryt und Natron ihre Säuren oder, was das Nämliche ist, dass Schwefelsäure und Salpetersäure ihre Basen tauschen; sie vertreten sich gegenseitig. Dieser Charakter geht den Verbindungen des Methyls und Aethyls keineswegs vollkommen ab, allein die Säuren können in ihnen nur langsam und schwierig, und oft nur unvollkommen durch andere Säuren vertreten werden. Ferner sind die genannten Basen unfähig, ein Metalloxyd aus einer Salzverbindung auszuscheiden und zu ersetzen. Diese Fähigkeit besitzen aber die stickstoffhaltigen Körper, die man organische Basen nennt; ihre Verbindungen mit Säuren schliessen sich in ihrem ganzen Verhalten den gewöhnlichen Mineralsalzen an.

Eine sehr grosse Anzahl von organischen Basen findet sich fertig gebildet in den Pflanzen vor, sie heissen vegetabilische oder Pflanzenbasen; eine noch grössere Anzahl kann künstlich in gewissen Zersetzungsprocessen erzeugt werden. Diejenigen unter den Pflanzenbasen, welche in ihrer wässerigen oder weingeistigen Lösung geröthetes Lackmus wieder in Blau zurückführen oder Curcuma braun färben, heissen auch organische Alkalien, Alkaloïde (s. Bd. I, S. 460).

In dem Opium wurde von Sertürner 1804 die erste vegetabilische Base, das Morphin entdeckt, aber die Darlegung ihrer merkwürdigen Eigenschaften erregte damals keineswegs die Aufmerksamkeit, die sie in so hohem Grade verdiente; sie kam zu der Zeit, wo alle Kräfte und Ideen sich der unorganischen Chemie mit ausserordentlichem Erfolg zugewendet hatten, wo man kaum erst die metallische Natur der Alkalimetalle bewiesen hatte. Die Entdeckung zusammengesetzter Verbindungen, die mit den Metalloxyden so viele Eigenschaften gemein haben, kam zu früh, um das Interesse der Chemiker zu erwecken. Um den Werth einer Entdeckung zu beurtheilen, muss man stets einen Maassstab haben, welcher damals fehlte, wo die Grundlagen unserer gegenwärtigen Vorstellungen sich erst ordneten. Dieser Maassstab ist das Eingreifen der Entdeckung in die Forschungen der Zeit; wenn die für die Wissenschaft erfolg- und einflussreichste Thatsache zu einer Zeit aufgefunden wird, wo sie isolirt mit keiner bekannten in Verbindung gebracht werden kann, so geht sie für diese Zeit nutzlos verloren und gewinnt erst dann ihren wahren Werth, wenn die Ideen zu ihrer

Digitized by Google

Schätzung vorbereitet, man kann sagen, wenn sie reif zur Auffassung geworden sind, während eine bei weitem minder wichtige Entdeckung, minder wichtig nämlich für das Gebäude der Wissenschaft, wenn sie zu einer Periode gemacht wird, wo sie zur Lösung gewisser Fragen beiträgt, mit denen man sich gerade beschäftigt, ihrem Urheber eine ephemere Berühmtheit sichert.

Es ist in der That zu merkwürdig, um nicht der Erwähnung zu verdienen, dass vierzehn Jahre vergingen, ehe die Entdeckung der ersten organischen Basis Früchte trug, ehe sich aus ihr neue Entdeckungen entwickelten, und dies geschah erst, als Gay-Lussac auf ihre Wichtigkeit aufmerksam machte. In Deutschland war alles gethan worden, um ihren Einfluss zu schwächen, und es blieb ausländischen Chemikern vorbehalten, sie zum Vortheil der Wissenschaft und zu ihrem eigenen auszubeuten. Dies ist denn auch mit grossem Erfolg geschehen.

Nachdem man nämlich beobachtet hatte, dass dem Morphin ein grosser Theil der arzneilichen oder giftigen Wirkungen des Opiums angehörte, so lag die Vorstellung nahe, Substanzen von ähnlichen Eigenschaften in anderen wirksamen Arzneistoffen aufzusuchen. Die Zweifel über die Existenz des Morphins waren von Robiquet beseitigt worden. Indem sie genau den von Sertürner eingeschlagenen Weg verfolgten, gelang es Pelletier und Caventou, in den Chinarinden, den Strychnosarten und in anderen Pflanzenstoffen neue organische Basen aufzufinden, welche bemerkenswerther Weise die Arzneiwirkungen derselben in concentrirtem Zustande in sich schlossen, in der Art, dass die Pflanzenstoffe, die Rinden, Samen oder Wurzeln, nachdem die organische Base daraus entfernt worden, keine Art von Wirksamkeit mehr darbot.

Die Chemie wurde durch diese Entdeckungen nicht allein mit einer Reihe von Stoffen der merkwürdigsten Art bereichert, diese Entdeckungen waren in gleichem Grade für die Arzneikunde und für den Handel von Wichtigkeit. Die Chinarinden verdanken ihre Wirksamkeit ihrem Gehalt an Chinin und Cinchonin, aber die verschiedenen Chinasorten enthalten diese Basen in sehr ungleichen Verhältnissen; vor ihrer Auffindung war natürlich dieser Maassstab ihres Werthes unbekannt. Daher kam es denn, dass die durch Erfahrung der Aerzte ausgemittelte Wirkung einer gewissen Dosis von einer Sorte Chinarinde, dieser einen Sorte einen vorzüglichen Werth gab, welcher, der ausschliesslichen Nachfrage wegen, den Werth anderer, wie man später fand, weit wirksamerer Rinden ums Dreifache oder Vierfache überstieg. Die Kennzeichen dieser einen Rinde, ihre Form, Beschaffenheit und Farbe bestimmten, als Waare betrachtet, ihren Preis, und alle anderen Sorten Chinarinde, welche die Eigenschaften der gesuchten nicht besassen, hatten und erhielten einen weit geringeren Handelswerth. Jetzt, wo man aus den Rinden den wirksamen Bestandtheil auszieht, steht ihr Werth im Verhältniss zu ihrem Gehalte daran, und kein Stück der abgeschälten Rinde des Baumes wird verloren gegeben, sobald sie nur eine Spur ausziehbaren Chinins oder Cinchonins enthält. Dieselbe Aenderung in der Beurtheilung des Werthes der Opiumsorten und anderer Arzneistoffe hat sich durch die Entdeckung der in denselben enthaltenen wirksamen Bestandtheile ergeben.

Digitized by Google

Darstellung der Pflanzenbasen.

Bei einer so zahlreichen Classe von Verbindungen, wie die Pflanzenbasen, welche sich in der Natur unter so mannigfaltigen Verhältnissen vorfinden, müssen natürlich die Methoden, auf welche sich die Gewinnung der einzelnen Substanzen gründet, ausserordentlich verschieden sein. Hier sollen nur die allgemeinen Principien hervorgehoben werden, welche bei diesen Verfahrungsweisen in Anwendung kommen; die speciellen Methoden, welche man in gewissen Fällen zweckmässig befunden hat, sind bei der Beschreibung der einzelnen Basen aufgeführt. Die Bildungsweisen der zahllosen künstlichen organischen Basen, welche die letzten Jahre zu Tage gefördert haben, werden zweckmässig erst nach der Besprechung der Constitution der Basen abgehandelt.

Das allgemeine Verfahren zur Darstellung der vegetabilischen Basen, die, wie das Morphin, im Wasser unlöslich sind, besteht darin, dass der Pflanzenstoff mit einer verdünnten Säure ausgezogen wird, die mit demselben ein lösliches Salz bildet. Diese Auflösung wird nach der Concentration durch Abdampfen oder geradezu mit einem löslichen Alkali, mit Ammoniak, Kalkhydrat, kohlensaurem Natron schwach übersättigt, wo dann die Pflanzenbase, wiewohl gefärbt und unrein, niederfällt. Die weitere Aufgabe besteht jetzt darin, die niedergeschlagene Basis von den beigemischten fremden Materien zu befreien, und dies geschieht, wenn sie in der Wärme und Kälte ungleich in Alkohol löslich ist, durch Krystallisation aus Alkohol; wenn sie mit einer Säure ein leicht krystallisirbares Salz bildet, so wird sie mit dieser Säure genau gesättigt, und nachdem das Salz durch wiederholte Krystallisation, Behandlung mit Kohle etc. gereinigt und weiss geworden ist, so erhält man daraus durch Praecipitation mit kohlensaurem Natron die reine Pflanzenbase.

Diese Darstellungsmethode setzt, wie sich von selbst versteht, voraus, dass die Pflanzenbasis unlöslich oder sehr schwerlöslich im Wasser ist, eine Eigenschaft, die allerdings den meisten, aber nicht allen zukommt.

Die Gewohnheit, Eigenschaften von bekannten Verbindungen ähnlichen wiewohl unbekannten bei Untersuchungen zu unterlegen, ist der Grund gewesen, warum manche organische Basen erst sehr spät entdeckt wurden. Bei der Darstellung von salzsaurem Morphin nach der Methode von Robertson und Gregory erhielt Robiquet ein weisses krystallisirtes Salz, aus dem er durch Fällung mit einem löslichen Alkali bemerklich weniger Morphin erhielt, als er nach der bekannten und ausgemittelten Zusammensetzung des Salzes hätte erhalten müssen. Das hier dem Anscheine nach verlorene Morphin musste in der Flüssigkeit nach der Fällung enthalten sein; indem er sie einer genaueren Untersuchung unterwarf, entdeckte er darin das Codein, eine der interessantesten organischen Basen, welche im Wasser leicht löslich ist.

Bei der Darstellung der in Wasser nicht löslichen vegetabilischen Basen ist schon früh beobachtet worden, dass manche davon in den alkalischen Fällungsmitteln leichtlöslich sind; so ist z. B. Chinin in warmem Ammoniak leicht löslich, und Morphin in Kalk und kaustischen fixen Alkalien; man muss sich deshalb zur Fällung des Chinins der

kohlensauren fixen Alkalien, und zu der des Morphins des Ammoniaks bedienen, wenn man Verlust vermeiden will.

Von den im Opium enthaltenen organischen Basen sind drei durch die Verschiedenheit in dieser Eigenschaft entdeckt worden. Wird ein schwachsaurer Auszug von Opium mit Kalkmilch übersättigt, so schlägt sich Thebain nieder, Codein und Morphin bleiben gelöst; vermischt man nun die alkalische, von dem Thebain getrennte Flüssigkeit mit Salmiaklösung, so entsteht Chlorcalcium und freies Ammoniak, in welchem Morphin nicht löslich ist, es scheidet sich in Gestalt eines krystallinischen Niederschlages aus, und Codein bleibt in Auflösung.

Es giebt organische Basen, welche löslich im Wasser und dabei flüchtig sind; die erste dieser flüchtigen Basen, das Coniin, ist von Geiger entdeckt worden; die Darstellung dieser Classe von Basen ist sehr einfach. Das Kraut, die Blüthen, Wurzeln oder Samen, worin die flüchtige Basis enthalten ist, werden mit einer schwachen Kalilauge der Destillation unterworfen. Das übergehende Wasser ist gesättigt mit der Basis und gewöhnlich milchig getrübt von einem Ueberschuss davon, es enthält in der Regel freies Ammoniak, dessen Gegenwart von einer Portion der zersetzten Basis herrührt. Wird das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, im concentrirten Zustande mit Aetzkali vermischt, und die Masse in einem verschliessbaren Gefässe mit Aether digerirt, so löst dieser die abgeschiedene vegetabilische Basis und das Ammoniak auf, und diese ätherische Lösung hinterlässt, in einer Retorte im Wasserbade abgedampft, indem Aether und Ammoniakgas entweichen, die vegetabilische Basis in reinem Zustande.

Chemischer Charakter der organischen Basen.

Wenn man das Verhalten der organischen Basen näher ins Auge fasst, namentlich aber, wenn man sie an eine unorganische Verbindung anzulehnen sucht, so lässt sich die Beziehung dieser Körpergruppe zu dem Ammoniak nicht verkennen. Diese Beziehung ist besonders in den Verbindungsverhältnissen derselben ausgesprochen. Der chemische Charakter des Ammoniaks in seinen Salzverbindungen unterscheidet sich von dem der Metalloxyde nur darin, dass es sich mit den Säuren (Wasserstoffsäuren oder Sauerstoffsäurehydraten) direct, ohne Hinzutritt und ohne Abscheidung von Wasser, zu neutralen Salzen vereinigt.

Den nämlichen Charakter besitzen alle organischen Basen. Diese Aehnlichkeit geht aber noch weiter; das chlorwasserstoffsaure Ammoniak bildet mit dem Platinchlorid eine Verbindung, den Platinsalmiak, in welchem das Chlor des ersteren zu dem des Platinchlorids sich verhält wie 1 : 2. Fast alle bis jetzt untersuchten Verbindungen der Chlorwasserstoffsäure mit organischen Basen vereinigen sich mit dem Platinchlorid zu höchst ähnlichen Doppelverbindungen, welche meistens schwerlöslich, seltener leichtlöslich und krystallisirbar sind; auch in diesen Salzen verhalten sich die Quantitäten des Chlors in dem salzsauren Salz der organischen Base und in dem Platinchlorid, mit wenigen Ausnahmen, wie 1 : 2.

Der Salmiak vereinigt sich mit Goldchlorid zu einer leicht löslichen, schön krystallisirbaren Verbindung, in welcher sich das Chlor des Salmiaks zu dem des Goldchlorids verhält wie 1 : 3. Eine grosse Anzahl organischer Basen liefert, beim Vermischen mit Goldchlorid-

Digitized by Google

lösung, Verbindungen von durchaus ähnlicher Constitution, die theilweise in Wasser löslich, theilweise aber unlöslich sind.

Das chlorwasserstoffsaure Ammoniak bildet mit dem Sublimat eine Doppelverbindung, bekannt unter dem Namen Alembrothsalz; fast alle bis jetzt untersuchten salzsauren Verbindungen organischer Basen vereinigen sich mit Sublimat zu ähnlichen Doppelverbindungen, die sich nur dadurch von dem Alembrothsalz unterscheiden, dass sie meist schwerlöslich sind, so dass Sublimatlösung in ihren sauren Auflösungen weisse, häufig käseartige Niederschläge bewirkt. Viele davon, wie die mit chlorwasserstoffsaurem Strychnin z. B., lassen sich leicht in schönen Krystallen erhalten. Phosphor-Molybdänsäure liefert mit Ammoniak eine gelbe Verbindung, deren Bildung ursprünglich von Struve als Reaction für Phosphorsäure vorgeschlagen worden ist. Nach neueren Versuchen von Sonnenschein [1]) erzeugen fast alle organische Basen analoge Verbindungen.

Diese Aehnlichkeit mit dem Ammoniak, welche sich bei den in der Natur vorkommenden Basen vorzugsweise in den Verbindungsverhältnissen ausspricht, erstreckt sich bei vielen der in neuester Zeit künstlich dargestellten Basen sogar auch auf die physikalischen Eigenschaften derselben. Während die Mehrzahl der Pflanzenalkaloïde feste Körper, und nur ganz wenige derselben Flüssigkeiten sind, finden wir, dass unter den künstlichen Basen eine sehr grosse Anzahl Flüssigkeiten darstellen, welche auf den ersten Blick weit mehr an das Ammoniak erinnern als die Pflanzenbasen; einzelne derselben, wie das Methylamin, Bimethylamin und Trimethylamin sind sogar bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, ihre Eigenschaften fallen in jeder Beziehung so ganz und gar mit denen des Ammoniaks zusammen, dass sie nur durch genaue Versuche von demselben unterschieden werden können, und wahrscheinlich nicht selten mit dem Ammoniak verwechselt worden sind. Endlich stehen auch die künstlichen Basen in ihrer Zusammensetzung dem Ammoniak viel näher als die natürlichen, denn während die Mehrzahl der letzteren sauerstoffhaltig sind, enthalten die grössere Zahl der künstlichen, wie das Ammoniak, keinen Sauerstoff.

Constitution der organischen Basen.

Schon sehr bald, nachdem den ersten von Sertürner entdeckten Basen sich andere Glieder derselben Körperfamilie angereiht hatten, lenkte sich die Aufmerksamkeit der Chemiker den mannigfaltigen Analogien zu, welche diese Gruppe von Verbindungen dem Ammoniak anschmiegen. Besonders nachdem die Salzverbindungen der Basen, auf welche wir in dem vorhergehenden Paragraphen hingewiesen haben, genauer untersucht worden waren, konnte das Vorhandensein einer innigen Beziehung dieser Körper zu dem Ammoniak nicht länger bezweifelt werden. Ueber die Art dieser Beziehung aber sind die Ansichten der Chemiker lange Zeit getheilt geblieben. Berzelius [2]) glaubte in allen Basen Ammoniak praeexistirend annehmen zu müssen; in seinem Sinne wären die organischen Basen mit einem organischen Paarling verbundene Ammoniake. Liebig [3]), auf der anderen Seite war

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 45; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 498. — [2]) Dessen Lehrbuch, 5te Aufl. Bd. V, S. 15.

[3]) In der ersten Ausgabe des Handwörterbuchs Bd. I, S. 697 spricht Liebig seine

Digitized by Google

geneigt, diese Körper als Amidverbindungen zu betrachten, d. h. als Ammoniak, in welchem 1 Aeq. Wasser durch ein organisches Radical

---

Ansicht in folgenden Worten aus: „Es ist von einigem Interesse, sich mit einer Vorstellung bekannt zu machen, die man sich geschaffen hat, um die Eigenschaften der stickstoffhaltigen organischen Basen zu erklären. Es lässt sich mit genügender Sicherheit darthun, dass der Sauerstoff dieser Basen an ihren alkalischen Eigenschaften keinen Antheil hat, und alles scheint darauf hinzudeuten, dass diese Eigenschaften abhängig sind von ihrem Stickstoffgehalte.

Diese Vorstellung ist hervorgegangen aus dem chemischen Verhalten des Ammoniaks, das man als den Typus aller organischen Basen und als diejenige betrachten kann, welche die einfachste Zusammensetzung besitzt.

Aus dem Verhalten des Ammoniaks zu Kalium, zu Quecksilberchlorid und zu gewissen organischen Säuren geht unläugbar hervor, dass eine gewisse Quantität seines Wasserstoffs ersetzbar ist durch einfache Körper und durch zusammengesetzte, welche die Rolle von einfachen spielen. Wir wissen in der That, wenn Kalium und Natrium in Ammoniakgas erhitzt werden, dass beide 1 Aeq. Wasserstoff daraus abscheiden, welcher vertreten wird durch 1 Aeq. Kalium oder Natrium; diese Verbindungen nehmen, wenn wir NH_4 mit Amid = Ad bezeichnen, folgende Form an:

Wasserstoffamid (Ammoniak)	Kaliumamid	Natriumamid
$H_2 + Ad$	$K + Ad$	$Na + Ad$

Wenn man die Verbindung NH_2, nämlich das Amid, als ein zusammengesetztes Radical betrachtet, welchem die Eigenschaften von Radicalen zukommen, die den Eigenschaften der Säure-Radicale entgegengesetzt sind, so ist es klar, dass das Ammoniak die Wasserstoffverbindung eines basischen Radicals darstellt, in seiner Zusammensetzung ähnlich dem Cyanwasserstoff ($H + Cy$), aber entgegengesetzt in allen seinen Eigenschaften. Der Cyanwasserstoff verhält sich wie eine Säure, der Amidwasserstoff besitzt alkalische Eigenschaften, eine Verschiedenheit, welche abhänging ist von dem Charakter der zusammengesetzten Radicale, die sie enthalten. Wir wissen nun, dass das Amid (das zusammengesetzte Radical im Ammoniak) den Sauerstoff in vielen organischen Säuren, Aequivalent für Aequivalent, vertreten kann, und wir finden, dass die neuen Verbindungen, welche auf diese Weise entstanden sind, den Charakter als Säure gänzlich eingebüsst haben, es entstehen ganz indifferente Stoffe, deren Zusammensetzung aus folgender Uebersicht erhellt:

Oxalsäure	Bernsteinsäure	Fumarsäure	Benzoësäure
$C_2O_2 + O$	$C_4H_2O_2 + O$	$C_4HO_2 + O$	$C_{14}H_5O_2 + O$
$C_2O_2 + Ad$	$C_4H_2O_2 + Ad$	$C_4HO_2 + Ad$	$C_{14}H_5O_2 + Ad$
Oxamid	Succinamid	Fumaramid	Benzamid.

Wenn die Radicale der Oxalsäure, Bernsteinsäure, die, mit Sauerstoff vereinigt, Verbindungen bilden von entschieden sauren Eigenschaften, wenn diese Radicale, mit Amid vereinigt, ihren Charakter als Säureradicale gänzlich einbüssen, so ist auf der andern Seite der Schluss nicht widersinnig, dass das Amid, mit zusammengesetzten Radicalen vereinigt, die ihm in seinen Eigenschaften näher stehen, dass es mit diesen Verbindungen bildet, die den Charakter des Ammoniaks besitzen, welche also organische Basen sind, dass selbst Säureradicale übergehen können in organische Basen, wenn das Amid damit höhere (an Amid reichere) Verbindungen eingeht. Nach der Ansicht von Dumas muss die Constitution des Harnstoffs durch die Formel $C_2O_2 + 2\,Ad$ ausgedrückt werden; wenn wir diese Formel nun mit der des Oxamids vergleichen, so ist es augenfällig, dass beide dadurch von einander verschieden sind, dass der Harnstoff doppelt soviel Amid enthält wie das Oxamid; das letztere ist aber ein neutraler Körper, der erstere ist eine organische Base.

Wenn wir im Stande wären, den Sauerstoff in dem Aethyl- und Methyloxyd, in den Oxyden von zwei basischen Radicalen zu vertreten durch 1 Aeq. Amid, so würden wir, ohne den geringsten Zweifel, Verbindungen haben, die sich ganz dem Ammoniak ähnlich verhalten würden. In einer Formel ausgedrückt würde also eine Verbindung $C_4H_5 + NH_2 = Ae + Ad$ basische Eigenschaften besitzen. Es ist nun neuerdings von Fritzsche das von Unverdorben entdeckte Krystallin, welches alle Eigenschaften des Ammoniaks, als Salzbasis betrachtet, besitzt, untersucht worden, seine Formel ist $C_{12}H_7N$, und es ist leicht möglich, dass es die Amidverbindung eines dem Aethyl ähnlichen Radicals $C_{12}H_5 + Ad$ darstellt. So ist es denn, wie erwähnt, denkbar, dass die organischen Basen Amidverbindungen sind, worin 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt und vertreten ist durch ein zusammengesetztes

Digitized by Google

vertreten ist, in anderen Worten, als substituirte Ammoniake. Die Berzelius'sche Ansicht wird im Augenblick nur noch von wenigen Chemikern getheilt, der Fortschritt der Wissenschaft hat eine ganze Reihe von Thatsachen zu Tage gefördert, welche sich mit dieser Theorie nicht mehr in Einklang bringen lassen. Die Quelle der gegenwärtigen Ansichten über die Constitution der organischen Basen ist die Liebig'sche Amidtheorie. Aber auch diese Ansicht, in welcher der berühmte Forscher nicht nur sämmtliche zur Zeit bekannte Thatsachen unter einem allgemeinen Gesichtspunkt zusammenfasste, sondern auch die Existenz und Natur von Verbindungen zu fixiren vermochte, deren Entdeckung einer späteren Periode vorbehalten war, — auch diese Ansicht bedarf beträchtlicher Erweiterung und Verallgemeinerung, um auch jetzt noch die Sichtung des ungeheuren Materials, welches sich seit jener Zeit angehäuft hat, zu gestatten.

Eine solche weitere Entwickelung und Verallgemeinerung der Amidtheorie ist von Hofmann [1]) versucht worden. Derselbe zeigte, dass eine grosse Anzahl namentlich künstlicher Basen in der That, im Sinne der Liebig'schen Ansicht, wahre Amide sind, dass aber die Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak keineswegs bei einem Aequivalent stehen bleibt, sondern dass sich auch das zweite und dritte Aequivalent Wasserstoff durch Radicale vertreten lassen, dass endlich eine Classe von Verbindungen existirt, welche sich als substituirte Ammoniumoxyde betrachten lassen, in denen die 4 Wasserstoffäquivalente durch organische Radicale vertreten sind. Der allgemeine Ausdruck, zu welchem Hofmann gelangte, ist zunächst auf die künstlichen und besonders auf die flüchtigen Basen anwendbar, allein in angemessener Erweiterung scheint sich derselbe auch den natürlichen und nichtflüchtigen Alkaloiden anzuschmiegen.

Die Ammoniaksalze, im Sinne der Ammoniumtheorie betrachtet, lassen sich allgemein durch die Formel

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} NX$$

darstellen, wo X Chlor, Brom, Jod oder die zusammengesetzten Körper SO_4, NO_6 u. s. w. bedeutet. Aus den oben angeführten Untersuchungen ergiebt sich nun, dass sich in der Moleculargruppe

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} N$$

Radical, ähnlich dem Amid selbst, in seinen chemischen Eigenschaften. Diese Radicale könnten wie das Cyan Stickstoff, sie könnten Sauerstoff enthalten, wie das zusammengesetzte Radical des Harnstoffs; aber welches auch die Zusammensetzung des mit Amid verbundenen Radicals sein möge, die Verbindungen selbst müssten den Charakter des Ammoniaks behaupten".

Wie viele Keime der gegenwärtig leitenden Ansichten sind nicht in diesen Zeilen enthalten! Wie scharf finden wir hier den Charakter des Aethylamins gezeichnet! Wie wunderbar ist in diesem Falle die Theorie dem Versuche vorausgeeilt! Im Sinne einer speciellen Auffassung der organischen Basen und zur Veranschaulichung dieser Auffassungsweise wird hier eine Verbindung ersonnen, welche der Versuch, dem Fluge dieser Ideen langsam folgend, zehn Jahre später mit allen ihr beigelegten Attributen ins Leben rufen sollte.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 117 u. Bd. LXXVIII, S. 253.

Digitized by Google

der Wasserstoff, Aequivalent für Aequivalent, durch mannigfaltige Atomencomplexe vertreten lässt, ohne dass hierdurch die Fundamentaleigenschaften des Prototypen aufgehoben werden, obwohl dieselben in vielfacher Weise modificirt erscheinen können. Je nachdem die Vertretung sich auf 1, 2, 3 oder 4 Aeq. Wasserstoff erstreckt, lassen sich demnach vier verschiedene Gruppen unterscheiden, welche man durch folgende Formeln darstellen kann:

$$\left.\begin{array}{l}A\\H\\H\\H\end{array}\right\}N\,X \qquad \left.\begin{array}{l}A\\B\\H\\H\end{array}\right\}N\,X \qquad \left.\begin{array}{l}A\\B\\C\\H\end{array}\right\}N\,X \qquad \left.\begin{array}{l}A\\B\\C\\D\end{array}\right\}N\,X.$$

In allen diesen Salzen ist der Typus des Ammoniums unversehrt erhalten. Versucht man, in denselben durch Behandlung mit Metalloxyden für das Säureradical Sauerstoff zu substituiren, so ergiebt sich, dass die drei ersten Gruppen das Verhalten der Ammoniaksalze in jeder Beziehung nachahmen. Die gebildeten Oxyde zerlegen sich nämlich im Augenblicke ihrer Ausscheidung, wie das Ammoniumoxyd, in Wasser und wasserfreie Basen, welche dem Ammoniak correspondiren. In der vierten Gruppe dagegen, welche keinen vertretbaren Wasserstoff mehr enthält, lässt sich das Säureradical durch Sauerstoff vertreten, ohne dass eine weitere Zersetzung eintritt, indem Verbindungen entstehen, welche in jeder Beziehung das hypothetische Ammoniumoxydhydrat repräsentiren. Die aus den drei ersten Gruppen von Salzen entstehenden Basen lassen sich je nach der Anzahl der vertretenden Wasserstoffäquivalente als primäre Aminbasen (Amidbasen), secundäre Aminbasen (Imidbasen) und tertiäre Aminbasen (Nitrilbasen) bezeichnen:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{l}A\\H\\H\end{array}\right\}N}_{\text{Primäre Aminbasen}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{l}A\\B\\H\end{array}\right\}N}_{\text{Secundäre Aminbasen}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{l}A\\B\\C\end{array}\right\}N}_{\text{Tertiäre Aminbasen.}}$$

Alle Glieder dieser Reihen sind wahre Ammoniake, welche sämmtlich flüchtig sind, deren Siedepunkte aber, je nach der Anzahl der vertretenen Wasserstoffäquivalente und der Natur der vertretenden Atomencomplexe höher oder niedriger liegen. Alle diese Körper haben einen mehr oder weniger bestimmt hervortretenden Geruch, der vielfach an den des Ammoniaks erinnert, aber ebenfalls nach dem Grade und der Art der Substitution verschieden ist.

Die dem Ammoniumoxydhydrat entsprechenden Basen sind geruchlos, sie sind nicht ohne Zersetzung flüchtig. Einer hohen Temperatur ausgesetzt, verwandeln sie sich in tertiäre Aminbasen, während ein Oxydhydrat des vierten Atomencomplexes als solches, oder seinen Zersetzungsproducten nach, ausgeschieden wird:

$$\left.\begin{array}{r}N.(ABCD)\\H\end{array}\right\}O_2 \text{ verwandelt sich in } \left.\begin{array}{l}A\\B\\C\end{array}\right\}N \text{ und } DO.HO.$$

Die im Vorstehenden besprochenen Körpergruppen sind bereits durch zahlreiche Glieder vertreten, allein es verdient bemerkt zu werden, dass die mit A, B, C und D bezeichneten substituirenden Moleküle bis jetzt vorzugsweise in den Radicalen des Methyl- und Phenyl-Alkohols, so wie ihrer Homologen, gefunden worden sind.

In den vorstehenden Zeilen ist so ziemlich enthalten, was man

Digitized by Google

im Augenblick Sicheres über die Constitution der organischen Basen weiss. Allein bereits sind mannigfaltige Anhaltspunkte für natur- und zeitgemässe Erweiterung dieser Theorie gegeben. Die genauere Erforschung der zweiatomigen und dreiatomigen Alkohole gestattete keinen Zweifel, dass sich die zwei- und dreiatomigen Radicale dieser Verbindungen gleichfalls in das Ammoniak würden einführen lassen. Bereits sind verschiedene solcher Basen dargestellt, allein ihr Studium ist kaum bis zur nöthigen Reife gediehen, um im Augenblick zu einer allgemeinen Ansicht zu führen. Ferner scheinen sich viele organische Basen, namentlich mehrere der natürlichen, von zwei, drei oder selbst von vier Aequivalenten Ammoniak abzuleiten, so dass wir also unter den Basen Diammoniake, Triammoniake und selbst Tetrammoniake anzunehmen hätten, gerade wie wir unter den neutralen Abkömmlingen des Ammoniaks Diamide und Triamide unterschieden haben (s. d. Art. Amid und Anilin). Die Bildung solcher Verbindungen steht besonders in Aussicht, wenn man die Bromüre und Jodüre der mehratomigen Alkohole auf das Ammoniak wird einwirken lassen. In der That sind bereits mehrere Di- und Triammoniake bekannt, aber die Kenntniss auch dieser Classe von Verbindungen, welche voraussichtlich äusserst zahlreich und mannigfaltig werden wird, ist noch äusserst lückenhaft.

Im Folgenden sind nun vorerst die Basen zusammengestellt, deren Natur im Sinne der obigen Theorie festgestellt erscheint.

Primäre Aminbasen [1]).

Methylamin	$C_2 H_5 N$	=	$\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$	*W.*, *H.*
Aethylamin	$C_4 H_7 N$	=	$\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$	*W.*, *H.*
Propylamin	$C_6 H_9 N$	=	$\left.\begin{matrix} C_6 H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N(?).$	*A.*
Butylamin (Petinin) .	$C_8 H_{11} N$	=	$\left.\begin{matrix} C_8 H_9 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$	*W.*, *A.*
Amylamin (Valeramin)	$C_{10} H_{13} N$	=	$\left.\begin{matrix} C_{10} H_{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$	*W.*, *H.*
Caprylamin	$C_{16} H_{19} N$	=	$\left.\begin{matrix} C_{16} H_{17} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$	*C.*, *S.*
Allylamin	$C_6 H_7 N$	=	$\left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$	*C.* u. *H.*

[1]) Abkürzungen der Namen der Beobachter: *A.* Anderson; *B.* Barlow; *C.* Cahours; *F.* Fritzsche; *G.* Gottlieb; *H.* Hofmann; *M.* Muspratt; *N.* Nicholson; *P.* Pisani; *S.* Squire; *W.* Wurtz; *Z.* Zinin.

Digitized by Google

Phenylamin (Anilin) .	$C_{12}H_7N$	=	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	*F., Z., H.*
Chlorphenylamin .	$C_{12}H_6Cl\ N$	=	$\left.\begin{matrix}C_{12}(H_4Cl)\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	*H.*
Bromphenylamin .	$C_{12}H_6Br\ N$	=	$\left.\begin{matrix}C_{12}(H_4Br)\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	*H.*
Jodphenylamin . .	$C_{12}H_6I\ N$	=	$\left.\begin{matrix}C_{12}(H_4I)\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	*H.*
Nitrophenylamin . .	$C_{12}H_6N_2O_4$	=	$\left.\begin{matrix}C_{12}(H_4, NO_4)\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	*H.* u. *M.*
Bichlorophenylamin	$C_{12}H_5Cl_2\ N$	=	$\left.\begin{matrix}C_{12}(H_3Cl_2)\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	*H.*
Bibromophenylamin	$C_{12}H_5Br_2\ N$	=	$\left.\begin{matrix}C_{12}(H_3Br_2)\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	*H.*
Binitrophenylamin .	$C_{12}H_5N_3O_8$	=	$\left.\begin{matrix}C_{12}(H_3[NO_4]_2)\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	*G.*
Trichlorophenylamin	$C_{12}H_4Cl_3\ N$	=	$\left.\begin{matrix}C_{12}(H_2Cl_3)\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	*H.*
Tribromophenylamin	$C_{12}H_4Br_3\ N$	=	$\left.\begin{matrix}C_{12}(H_2Br_3)\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	*F., H.*
Trinitrophenylamin .	$C_{12}H_4N_4O_{12}$	=	$\left.\begin{matrix}C_{12}(H_2[NO_4]_3)\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	*P.*
Tolylamin (Toluidin) .	$C_{14}H_9N$	=	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	*H.* u. *M.*
Nitrotolylamin . .	$C_{14}H_8N_2O_4$	=	$\left.\begin{matrix}C_{14}(H_6, NO_4)\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	*C.*
Xylylamin (Xylidin) .	$C_{16}H_{11}N$	=	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_9\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	*C.*
Cumylamin (Cumidin)	$C_{18}H_{13}N$	=	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$	*N.*

Digitized by

Nitrocumylamin . . $C_{18}H_{12}N_2O_4 = \left.\begin{matrix}C_{18}(H_{10},NO_4)\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N.$ *C.*

Cymylamin . . . . . $C_{20}H_{15}N = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N.$ *B.*

Naphtylamin (Naphtalidam) . . . . . $C_{20}H_9N = \left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N.$ *Z.*

Noch sind mehrere Basen bekannt, welche wahrscheinlich zu den primären Aminbasen gehören, deren Constitution indess bis jetzt nicht durch Versuche festgestellt worden ist. Das von Dusart beschriebene Phtalidin ist wahrscheinlich Ammoniak, in dem 1 Aeq. Wasserstoff durch das Radical $C_{16}H_7$ (vielleicht im Styrol oder Cinnamin existirend) vertreten ist:

Phtalidin $C_{16}H_9N = \left.\begin{matrix}C_{16}H_7\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N(?)$ Dusart.

Hierher gehört ferner das von Ramdohr neuerdings aufgefundene Styrylamin:

Styrylamin $C_{18}H_{11}N = \left.\begin{matrix}C_{18}H_9\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N(?)$ Ramdohr.

Ebenso dürfte das von Maule aus dem Nitromesitylen erhaltene Nitromesylamin (Nitromesidin), welches dieselbe Zusammensetzung hat wie das Nitrocumylamin, eine primäre Aminbase sein:

Nitromesylamin $C_{18}H_{12}N_2O_4 = \left.\begin{matrix}C_{18}(H_{10}.NO_4)\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N(?)$ Maule.

Neue Versuche machen es wahrscheinlich, dass auch das Glycocin (Glycocoll), der Prototype einer Classe von Körpern, welche ihren chemischen Eigenschaften nach in der Mitte zwischen den Säuren und Basen stehen, eine Aminverbindung ist. Dieselbe Constitution muss alsdann für sämmtliche Homologe und Analoge des Glycocins angesprochen werden:

Glycocin $C_4H_5NO_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_4\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N.$ Horsford, Perkin u. Duppa.

Alanin $C_6H_7NO_4 = \left.\begin{matrix}C_6H_5O_4\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N.$ Strecker.

Leucin $C_{12}H_{13}NO_4 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}O_4\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N.$ Cahours, Strecker.

Benzaminsäure $C_{14}H_7NO_4 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N.$ Zinin.

Digitized by Google

Tolaminsäure $C_{16}H_9NO_4 = \left.\begin{matrix} C_{16}H_7\,O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$ Cahours.

Cuminaminsäure $C_{20}H_{13}NO_4 = \left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$ desgl.

Anisaminsäure $C_{16}H_9NO_6 = \left.\begin{matrix} C_{16}H_7\,O_6 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$ desgl.

Durch die Einwirkung des Cyangases auf Anilin, Tolylamin und Cumylamin bildet sich eine Reihe merkwürdiger Basen, welche einfach die Elemente des Cyans neben den genannten Körpern enthalten. Die Constitution des Cyananilins, des Cyantolylamins und Cyancumylamins ist im Augenblick unermittelt; über die Function des Cyans in diesen Körpern hat man bis jetzt keine irgend wie begründete Ansicht. Die genannten Basen mögen daher bis auf weiteres den primären Aminbasen zugezählt werden:

Cyananilin $C_{14}H_7N_2 = \left.\begin{matrix} Cy\,C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$ Hofmann.

Cyantolylamin $C_{16}H_9N_2 = \left.\begin{matrix} Cy\,C_{14}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$ desgl.

Cyancumylamin $C_{20}H_{13}N_2 = \left.\begin{matrix} Cy\,C_{18}H_{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$ desgl.

Unter den Namen Formylamin, Acetylamin und Propenylamin sind von Cloëz und, theilweise von Natanson, Basen beschrieben worden, welche diese Chemiker zu den Aminbasen rechnen:

Formylamin $C_2H_3N = \left.\begin{matrix} C_2\,H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$ Cloëz.

Acetylamin (Vinylamin?) $C_4H_5N = \left.\begin{matrix} C_4\,H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$ Cloëz, Natanson.

Propenylamin (Allylamin?) $C_6H_7N = \left.\begin{matrix} C_6\,H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$ Cloëz.

Die Natur dieser Verbindungen ist aber kaum hinreichend ermittelt.

Nach Versuchen von Moitessier, welche indess sehr der Bestätigung bedürfen, scheint das Solanin eine primäre Aminbase zu sein, wenigstens giebt derselbe an, dass sich in dieser Base 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten lassen (s. S. 699 u. 702):

$C_{42}H_{35}NO_{14} = \left.\begin{matrix} C_{42}H_{33}O_{14} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N(?)$ Moitessier.

Das in dieser Formel figurirende complicirte sauerstoffhaltige einatomige Radical $C_{42}H_{33}O_{14}$ ist, wie kaum bemerkt zu werden braucht, in hohem Grade problematisch.

Digitized by

Endlich lässt sich zu den Aminbasen vielleicht noch das Ammelid rechnen, insofern Gerhardt dasselbe als eine Verbindung von Cyanamid mit Cyansäure betrachtet:

$$\text{Ammelid } C_6H_4N_4O_4 = \left.\begin{matrix}Cy\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2\,C_2NHO_2. \quad \text{Gerhardt.}$$

Dieser Ausdruck ist indessen nicht durch besondere Versuche begründet, auch darf man nicht vergessen, dass die Formel des Ammelids selbst noch streitig ist, insofern Liebig, der Entdecker dieser Verbindung, der Formel $C_{12}H_9N_9O_6$ den Vorzug giebt.

Secundäre Aminbasen.

Bimethylamin .	C_4H_7N	$=\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}N$	Hofmann, Petersen.
Biäthylamin .	$C_8H_{11}N$	$=\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N$	Hofmann.
Biamylamin .	$C_{20}H_{23}N$	$=\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}N$	Hofmann.
Biallylamin .	$C_{12}H_{11}N$ (?)	$=\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$	Cahours u. Hofmann.
Cyanmethylamin	$C_4H_4N_2$	$=\left.\begin{matrix}C_2N\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}N$ (?)	Cloëz u. Cahours.
Cyanäthylamin	$C_6H_6N_2$	$=\left.\begin{matrix}C_2N\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ (?)	Cloëz u. Cahours.
Cyanallylamin . (Sinamin)	$C_8H_6N_2$	$=\left.\begin{matrix}C_2N\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ (?)	Will.
Methylphenylamin . . .	$C_{14}H_9N$	$=\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N$	Hofmann.
Aethylphenylamin . . .	$C_{16}H_{11}N$	$=\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N$	Hofmann.
Aethylchlorphenylamin . .	$C_{16}H_{10}ClN$	$=\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{12}(H_4Cl)\\H\end{matrix}\right\}N$	Hofmann.
Aethylnitrophenylamin . .	$C_{16}H_{10}N_2O_4$	$=\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{12}(H_4, NO_4)\\H\end{matrix}\right\}N$	Hofmann.
Aethylcaprylamin	$C_{20}H_{23}N$	$=\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{16}H_{17}\\H\end{matrix}\right\}N$	Cahours.

Digitized by Google

Amylphenylamin $C_{22}H_{17}N = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\ C_{12}H_5\\ H\end{matrix}\right\} N$ Hofmann.

Cetylphenylamin $C_{44}H_{39}N = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ C_{32}H_{33}\\ H\end{matrix}\right\} N$ Fridau.

Aethyltolylamin $C_{18}H_{13}N = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\ C_{14}H_7\\ H\end{matrix}\right\} N$ Abel u. Morley.

Aethylnaphtylamin . . . $C_{24}H_{13}N = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\ C_{20}H_7\\ H\end{matrix}\right\} N$ Schiff.

An diese Reihe schliesst sich eine Anzahl von secundären Aminbasen an, deren Constitution bis jetzt nicht mit derselben Präcision ermittelt ist, wie die der vorhergehenden.

Lässt man das Phtalidin als primäre Aminbase gelten, so ist das Aethylphtalidin zu den secundären zu rechnen.

Aethylphtalidin $C_{20}H_{13}N = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\ C_{16}H_7\\ H\end{matrix}\right\} N$ (?) Dusart.

Gelegentlich der Untersuchung über das Acetylamin (s. S. 697) hat Natanson auch ein Acetylanilin oder Acetylphenylamin (richtiger wohl Vinylphenylamin Bd. I, S. 1064) dargestellt. Die Natur dieser Verbindung, welche mit dem Phtalidin isomer ist, ist ebenfalls nicht als festgestellt zu betrachten; nach dem, was vorliegt, scheint sie eine secundäre Aminbase zu sein:

Vinylphenylamin $C_{16}H_9N = \left.\begin{matrix}C_4H_3\\ C_{12}H_5\\ H\end{matrix}\right\} N$ (?) Natanson.

Die von Moitessier beschriebenen Derivate des Solanins, das Aethylsolanin und Amylsolanin sind vielleicht gleichfalls secundäre Aminbasen:

Aethylsolanin $C_{46}H_{39}NO_{14} = \left.\begin{matrix}C_{42}H_{33}O_{14}\\ C_4H_5\\ H\end{matrix}\right\} N$ (?)

Amylsolanin $C_{52}H_{45}NO_{14} = \left.\begin{matrix}C_{42}H_{33}O_{14}\\ C_{10}H_{11}\\ H\end{matrix}\right\} N$ (?)

(beide:) Moitessier.

Ferner muss nach Versuchen von Cahours das Piperidin hierhergerechnet werden. Dieser Körper ist unzweifelhaft eine secundäre Aminbase, allein es ist bis jetzt unentschieden, ob die beiden Wasserstoff-Aequivalente durch ein zweiatomiges Radical $C_{10}H_{10}$, welches man Piperyl nennen könnte, oder durch zwei einatomige Radicale vertreten sind:

Piperidin (Piperylamin) $C_{10}H_{11}N = \left.\begin{matrix}(C_{10}H_{10})''\\ H\end{matrix}\right\} N$ Cahours.

Das Gleiche gilt von dem Coniin:

Coniin (Conylamin) $C_{16}H_{15}N = \left.\begin{matrix}(C_{16}H_{14})''\\ H\end{matrix}\right\} N$ Ortigosa, Blyth, Gerhardt.

Auch hier ist die Natur des H_2 äquivalenten Atomencomplexes un-

Digitized by Google

ermittelt. Die Annahme eines zweiatomigen Radicals $C_{16}H_{14}$ lehnt sich nicht an bis jetzt Bekanntes an. Wahrscheinlicher ist es, an zwei Aequivalente eines Radicals C_8H_7 (Butyryl?) zu denken. Bekanntlich hat Blyth nachgewiesen, dass Coniin unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln Buttersäure bilde.

Endlich mögen hier die von Cloëz und Natanson bei der Behandlung des Ammoniaks mit Bibromäthylen und Bichloräthylen entdeckten Basen nochmals Erwähnung finden. Nach Mittheilungen von Cahours[1]) wären die früher als Formylamin, Acetylamin und Propenylamin angeführten Verbindungen als Methylenamin, Aethylenamin und Propylenamin zu betrachten, und enthielten die zweiatomigen Radicale Methylen, Aethylen und Propylen.

Formylamin $\left.\begin{matrix}C_2H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = C_2H_3N = \left.\begin{matrix}(C_2H_2)''\\H\end{matrix}\right\}N$ Methylenamin.

Vinylamin $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N = C_4H_5N = \left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\H\end{matrix}\right\}N$ Aethylenamin.

Propenylamin (Allylamin?) $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = C_6H_7N = \left.\begin{matrix}(C_6H_6)''\\H\end{matrix}\right\}N$ Propylenamin.

Die Untersuchung dieser Körper, deren wir weiter unten nochmals gedenken werden, bedarf einer erschöpfenden Wiederholung.

Tertiäre Aminbasen.

Trimethylamin.	C_6H_9N	$= \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N$	Hofmann, Wertheim.
Triäthylamin .	$C_{12}H_{15}N$	$= \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$	Hofmann.
Triamylamin .	$C_{30}H_{33}N$	$= \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N$	Hofmann.
Tricaproylamin	$C_{36}H_{39}N$	$= \left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_{12}H_{13}\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}N$	Gössmann u. Petersen.
Triallylamin .	$C_{18}H_{15}N$	$= \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$	Cahours u. Hofmann.
Triphenylamin.	$C_{36}H_{15}N$	$= \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$	Gössmann.
Methyläthylamylamin . . .	$C_{16}H_{19}N$	$= \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N$	Hofmann.

[1]) Leçons de chimie génerale, T. II, p. 654.

Digitized by Google

Cyandiäthylamin	$C_{10}H_{10}N_2$	$= \left.\begin{matrix} C_2\ N \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \end{matrix}\right\} N\ (?)$	Cloëz u. Cahours.
Cyanäthylallylamin . . . Aethylsinamin Sinäthylamin .	$C_{12}H_{10}N_2$	$= \left.\begin{matrix} C_2\ N \\ C_4\ H_5 \\ C_6\ H_5 \end{matrix}\right\} N\ (?)$	Hinterberger.
Methyläthylphenylamin . .	$C_{18}H_{13}N$	$= \left.\begin{matrix} C_2\ H_3 \\ C_4\ H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N$	
Methylamylphenylamin . .	$C_{24}H_{19}N$	$= \left.\begin{matrix} C_2\ H_3 \\ C_{10}H_{11} \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N$	
Biäthylphenylamin . . .	$C_{20}H_{15}N$	$= \left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N$	Hofmann.
Biäthylchlorphenylamin . .	$C_{20}H_{14}ClN$	$= \left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_{12}(H_4Cl) \end{matrix}\right\} N$	
Aethylamylphenylamin . .	$C_{26}H_{21}N$	$= \left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N$	
Cyanäthylphenylamin . .	$C_{18}H_{10}N_2$	$= \left.\begin{matrix} C_2\ N \\ C_4\ H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N\ (?)$	Cloëz u. Cahours.
Bicetylphenylamin . . .	$C_{76}H_{71}N$	$= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{32}H_{33} \\ C_{32}H_{33} \end{matrix}\right\} N$	Fridau.
Biäthyltolylamin	$C_{22}H_{17}N$	$= \left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_{14}H_7 \end{matrix}\right\} N$	Abel u. Morley.

An die in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Aminbasen schliesst sich eine grosse Reihe basischer Verbindungen an, von denen man mit ziemlicher Sicherheit weiss, dass sie zu derselben Classe gehören, obwohl ihre Constitution im Uebrigen noch sehr zweifelhaft ist.

Hierher gehört vor Allem eine Reihe von Basen, welche in den Destillationsproducten der Steinkohle, der thierischen Substanzen, überhaupt stickstoffhaltiger Materien aufgefunden worden sind. In allen diesen Verbindungen sind die 3 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks substituirt, allein man hat bis jetzt keine Anhaltspunkte, um die Anordnung der Elemente in den substituirenden Atomencomplexen zu beurtheilen:

Pyridin	$C_{10}H_5\ N = (C_{10}H_5)'''\ N$		
Picolin	$C_{12}H_7\ N = (C_{12}H_7)'''\ N$		Anderson.
Lutidin	$C_{14}H_9\ N = (C_{14}H_9)'''\ N$		
Collidin	$C_{16}H_{11}N = (C_{16}H_{11})'''N$		
Parvolin	$C_{18}H_{13}N = (C_{18}H_{13})'''N$		Williams.

Digitized by Google

Leucolin $C_{18}H_7N = (C_{18}H_7)'''N$ — Hofmann, Gerhardt, Williams.

Lepidin $C_{20}H_9N = (C_{20}H_9)'''N$ — Williams.

Cryptidin $C_{22}H_{11}N = (C_{22}H_{11})'''N$ — Williams.

Ferner sind hierher die einfach-methylirten und -äthylirten Derivate des Piperidins zu zählen:

Methylpiperidin (Methylpiperylamin) $C_{12}H_{13}N = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ (C_{10}H_{10})'' \end{matrix}\right\} N$

Aethylpiperidin (Aethylpiperylamin) $C_{14}H_{15}N = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ (C_{10}H_{10})'' \end{matrix}\right\} N$ — Cahours.

Amylpiperidin (Amylpiperylamin) $C_{20}H_{21}N = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ (C_{10}H_{10})'' \end{matrix}\right\} N$

Nach neueren Versuchen von Hofmann ist das von Liebig und Wöhler entdeckte Thialdin eine tertiäre Aminbase, und dieselbe Constitution muss man daher für sämmtliche Homologe dieses Körpers annehmen:

Thialdin $C_{12}H_{13}NS_4 = (C_{12}H_{13}S_4)'''N$ — Liebig u. Wöhler, Hofmann.

Selenaldin $C_{12}H_{13}NSe_4 = (C_{12}H_{13}Se_4)'''N$ — Liebig u. Wöhler.

Butyrothialdin $C_{24}H_{25}NS_4 = (C_{24}H_{25}S_4)'''N$ — Guckelberger.

Valerothialdin $C_{30}H_{31}NS_4 = (C_{30}H_{31}S_4)'''N$ — Beissenhirz u. Parkinson.

Auch das Nicotin, sowie das Methylconiin und Aethylconiin sind tertiäre Aminbasen, ebenso das noch zu bestätigende Aethylamylsolanin.

Nicotin (Nicotylamin) $C_{10}H_7N = (C_{10}H_7)'''N$ — Ortigosa, Barral, Melsens.

Methylconiin (Methylconylamin) $C_{18}H_{17}N = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ (C_{16}H_{14})'' \end{matrix}\right\} N$ — Hofmann, Kekulé u. v. Planta-Reichenau.

Aethylconiin (Aethylconylamin) $C_{20}H_{19}N = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ (C_{16}H_{14})'' \end{matrix}\right\} N$

Aethylamylsolanin $C_{56}H_{49}NO_{14} = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ C_{42}H_{33}O_{14} \end{matrix}\right\} N$ (?) Moitessier.

Bei der Behandlung von Anilin mit Bibromäthylen ist neuerlichst eine krystallisirte Base erhalten worden, welche $C_{16}H_9N$ enthält und mit dem Phtalidin und Acetylanilin isomer ist. Diese Verbindung ist gleichfalls eine tertiäre Aminbase:

Aethylenphenylamin $C_{16}H_9N = \left.\begin{matrix} (C_4H_4)'' \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N$ — Bassett u. Hofmann.

Es ist aber höchst wahrscheinlich, dass dieser Ausdruck verdoppelt werden muss und das Aethylenphenylamin zu den Diaminbasen zu zählen ist (siehe weiter unten).

Endlich können hierher eine ganze Reihe vorzugsweise in den Pflanzen vorkommende Basen nebst ihren Derivaten gerechnet werden, die ihrem Verhalten nach den tertiären Aminbasen nahe stehen, bei denen das Verständniss der Constitution aber noch weiter durch den Umstand erschwert wird, dass bei der Mehrzahl in dem meist schon an und für sich complicirten Atomaggregate, welches die 3 Wasserstoff-

Digitized by Google

äquivalente des Ammoniaks substituirt, noch überdies Stickstoff vorkommt. Ueber die Form, in welcher dieser Stickstoff vorhanden, ist nichts Sicheres bekannt. Es verdient bemerkt zu werden, dass sich diese Körper gleichfalls als Diaminbasen betrachten lassen, wie weiter unten ausführlicher entwickelt werden soll. So lange keine entscheidenden Versuche vorliegen, mögen diese Verbindungen hier eine Stelle finden.

Morphin . .	$C_{34}H_{19}NO_6$	=	$(C_{34}H_{19}O_6)'''N$.	*Se.*, *J. L.*, *L.*
Codein . . .	$C_{36}H_{21}NO_6$	=	$(C_{36}H_{21}O_6)'''N$.	} *A.*
Chlorcodein	$C_{36}H_{20}ClNO_6$	=	$(C_{36}[H_{20}Cl]O_6)'''N$.	} *A.*
Bromcodein	$C_{36}H_{20}BrNO_6$	=	$(C_{36}[H_{20}Br]O_6)'''N$.	} *A.*
Nitrocodein	$C_{36}H_{20}N_2O_{10}$	=	$(C_{36}[H_{20},NO_4]O_6)'''N$.	} *A.*
Tribromcodein	$C_{36}H_{18}Br_3NO_6$	=	$(C_{36}[H_{18}Br_3]O_6)'''N$.	} *A.*
Jodocodein	$C_{36}H_{21}NO_6I_3$	=	$I_3\,(C_{36}H_{21}O_6)'''N$.	} *A.*
Bicyancodein	$C_{40}H_{21}N_3O_6$	=	$Cy_2\,(C_{36}H_{21}O_6)'''N$.	} *A.*
Furfurin . . .	$C_{30}H_{12}N_2O_6$	=	$(C_{30}H_{12}NO_6)'''N$.	*Fo.*, *Da.*
Chinin . . .	$C_{40}H_{24}N_2O_4$	=	$(C_{40}H_{24}NO_4)'''N$.	*Pe.*, *Ca.*, *J. L.*, *St.*
Cinchonin . .	$C_{40}H_{24}N_2O_2$	=	$(C_{40}H_{24}NO_2)'''N$.	} *L.*
Bichlorcinchonin	$C_{40}H_{22}Cl_2N_2O_2$	=	$(C_{40}[H_{22}Cl_2]NO_2)'''N$.	} *L.*
Bromcinchonin	$C_{40}H_{23}BrN_2O_2$	=	$(C_{40}[H_{23}Br]NO_2)'''N$.	} *L.*
Chinidin { . .	$C_{40}H_{26}N_2O_4$	=	$(C_{40}H_{26}NO_4)'''N$.	*He.*, *D.*
Chinidin { . .	$C_{36}H_{22}N_2O_2$	=	$(C_{36}H_{22}NO_2)'''N$.	*Le.*
Brucin	$C_{46}H_{26}N_2O_8$	=	$(C_{46}H_{26}NO_8)'''N$.	*Pe.*, *Ca.*, *R.*, *L.*
Brombrucin .	$C_{46}H_{25}BrN_2O_8$	=	$(C_{46}[H_{25}Br]NO_8)'''N$.	*L.*
Strychnin . . .	$C_{42}H_{22}N_2O_4$	=	$(C_{42}H_{22}NO_4)'''N$.	*Pe.*, *Ca.*, *R.*, *A.* u. *N.*
Chlorstrychnin .	$C_{42}H_{21}ClN_2O_4$	=	$(C_{42}[H_{21}Cl]NO_4)'''N$.	*L.*
Trichlorstrychnin	$C_{42}H_{19}Cl_3N_2O_4$	=	$(C_{42}[H_{19}Cl_3]NO_4)'''N$.	*Pe.*

Dem Ammoniumoxydhydrat (Wassertypus) entsprechende Basen.

Tetramethylammoniumoxydhydrat	$C_8H_{13}NO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N.(C_2H_3)_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*H.*
Teträthylammoniumoxydhydrat	$C_{16}H_{21}NO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N.(C_4H_5)_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*H.*
Tetramylammoniumoxydhydrat	$C_{40}H_{45}NO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N.(C_{10}H_{11})_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*H.*

Abkürzungen der Namen der Beobachter: *Ab.* Abel; *v. B.* v. Babo; *Ca.* Caventou; *Da.* Davidson; *D.* Delondre; *Fo.* Fownes; *Gö.* Gössmann; *Gu.* Gunning; *Ho.* How; *He.* Henry; *K.* Kekulé; *L.* Laurent; *Le.* Leers; *J. L.* Liebig; *Mo.* Morley; *Pe.* Pelletier; *P.-R.* v. Planta-Reichenau; *R.* Regnault; *Se.* Sertürner; *St.* Strecker; *Sta.* Stahlschmidt; *Wi.* Williams.

Digitized by Google

Methyltriäthylammoniumoxydhydrat	$C_{14}H_{19}NO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N \cdot C_2H_3(C_4H_5)_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$	*H.*
Triäthylamylammoniumoxydhydrat	$C_{22}H_{27}NO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N \cdot (C_4H_5)_3 C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$	*H.*
Aethyltricaproylammoniumoxydhydrat	$C_{40}H_{45}NO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N \cdot C_4H_5(C_{12}H_{13})_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$	*Gö.*
Triäthylphenylammoniumoxydhydrat	$C_{24}H_{21}NO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N \cdot (C_4H_5)_3 C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$	*H.*
Aethyltriphenylammoniumoxydhydrat	$C_{40}H_{21}NO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N \cdot C_4H_5(C_{12}H_5)_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$	*Gö.*
Methylbiäthylphenylammoniumoxydhydrat	$C_{22}H_{19}NO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N \cdot C_2H_3(C_4H_5)_2 C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$	*H.*
Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat	$C_{28}H_{25}NO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N \cdot C_2H_3, C_4H_5, C_{10}H_{11}, C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$	*H.*
Triäthyltolylammoniumoxydhydrat	$C_{26}H_{23}NO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N \cdot (C_4H_5)_3 C_{14}H_7 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$	*Ab.* u. *Mo.*
Trimethylbromäthylenammoniumoxydhydrat	$C_{10}H_{14}BrNO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N \cdot (C_2H_3)_3 (C_4H_4Br)' \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$	*H.*[1]
Trimethylvinylammoniumoxydhydrat	$C_{10}H_{13}NO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N \cdot (C_2H_3)_3 C_4H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$	*H.*
Tetravinylammoniumoxydhydrat	$C_{16}H_{13}NO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N \cdot (C_4H_3)_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$	*v. B.*
Tetrallylammoniumoxydhydrat	$C_{24}H_{21}NO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N \cdot (C_6H_5)_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$	*C.* u. *H.*

Dieser Reihe schliesst sich ebenfalls eine beträchtliche Anzahl von Verbindungen an, über deren Stellung man keinen Zweifel hegt, die aber hinsichtlich ihrer Constitution noch nicht hinreichend erforscht sind. Bildungsweise und Eigenschaften dieser Körper zeigen, dass sie zusammengesetzte Ammoniumoxydhydrate sind, in denen die vier Wasserstoffäquivalente des Ammoniums durch Radicale vertreten sind, obwohl die Natur der vertretenden Radicale bis jetzt nur theilweise bekannt ist. Alle diese Verbindungen kann man sich entstanden denken durch Hinzufügung der Elemente von Alkoholen zu tertiären Aminbasen.

Aethylpyridylammoniumoxydhydrat	$C_{14}H_{11}NO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N \cdot C_4H_5(C_{10}H_5)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$	*A.*
Amylpyridylammoniumoxydhydrat	$C_{20}H_{17}NO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N \cdot C_{10}H_{11}(C_{10}H_5)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$	*A.*
Aethylpicolylammoniumoxydhydrat	$C_{16}H_{13}NO_2 =$	$\left.\begin{matrix} N \cdot C_4H_5(C_{12}H_7)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$	*A.*

[1]) Unveröffentlichte Untersuchungen.

Aethylcollidylammonium-oxydhydrat	$C_{20}H_{17}NO_2$	=	$\left.\begin{matrix} N.C_4H_5\,(C_{16}H_{11})''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*A.*
Methylleucolylammoniumoxydhydrat	$C_{20}H_{11}NO_2$	=	$\left.\begin{matrix} N.C_2H_3\,(C_{18}H_7)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*Wi.*
Aethylleucolylammoniumoxydhydrat	$C_{22}H_{13}NO_2$	=	$\left.\begin{matrix} N.C_4H_5\,(C_{18}H_7)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*Wi.*
Amylleucolylammonium-oxydhydrat	$C_{28}H_{19}NO_2$	=	$\left.\begin{matrix} N.C_{10}H_{11}\,(C_{18}H_7)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*Wi.*
Aethyllepidylammonium-oxydhydrat	$C_{24}H_{15}NO_2$	=	$\left.\begin{matrix} N.C_4H_5\,(C_{20}H_9)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*Wi.*
Amyllepidylammonium-oxydhydrat	$C_{30}H_{21}NO_2$	=	$\left.\begin{matrix} N.C_{10}H_{11}\,(C_{20}H_9)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*Wi.*
Bimethylpiperylammoniumoxydhydrat	$C_{14}H_{17}NO_2$	=	$\left.\begin{matrix} N.(C_2H_3)_2\,(C_{10}H_{10})'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*C.*
Biäthylpiperylammoniumoxydhydrat	$C_{18}H_{21}NO_2$	=	$\left.\begin{matrix} N.(C_4H_5)_2\,(C_{10}H_{10})'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*C.*
Methylthialdylammoniumoxydhydrat	$C_{14}H_{17}S_4NO_2$	=	$\left.\begin{matrix} N.C_2H_3\,(C_{12}H_{13}S_4)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*H.*
Methylnicotylammonium-oxydhydrat	$C_{12}H_{11}NO_2$	=	$\left.\begin{matrix} N.C_2H_3\,(C_{10}H_7)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*Sta.*
Aethylnicotylammonium-oxydhydrat	$C_{14}H_{13}NO_2$	=	$\left.\begin{matrix} N.C_4H_5\,(C_{10}H_7)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*H., P-R.* u. *K.*
Amylnicotylammonium-oxydhydrat	$C_{20}H_{19}NO_2$	=	$\left.\begin{matrix} N.C_{10}H_{11}\,(C_{10}H_7)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*Sta.*
Biäthylconylammonium-oxydhydrat	$C_{24}H_{25}NO_2$	=	$\left.\begin{matrix} N.(C_4H_5)_2\,(C_{16}H_{14})'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*P-R.* u. *K.*

Ueber die Mehrzahl der nunmehr folgenden Körper sind die Ansichten insofern getheilt, als man die Basen, aus welchen sie durch Hinzufügung der Elemente von Alkoholen entstehen, wenn sie mehr als ein Aequivalent Stickstoff enthalten, entweder als tertiäre Aminbasen oder als Diaminbasen betrachten kann (s. folgd. Seite). Da wir die Mutterverbindungen im ersteren Sinne abgehandelt haben, so finden diese Basen mit den übrigen naturgemäss an dieser Stelle ihren Platz.

Methylmorphylammoniumoxydhydrat	$C_{36}H_{23}NO_8$	=	$\left.\begin{matrix} N.C_2H_3\,(C_{34}H_{19}O_6)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*Ho.*
Aethylmorphylammoniumoxydhydrat	$C_{38}H_{25}NO_8$	=	$\left.\begin{matrix} N.C_4H_5\,(C_{34}H_{19}O_6)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*Ho.*
Aethylcodeylammoniumoxydhydrat	$C_{40}H_{27}NO_8$	=	$\left.\begin{matrix} N.C_4H_5\,(C_{36}H_{21}O_6)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*Ho.*
Aethylfurfurylammoniumoxydhydrat	$C_{34}H_{18}N_2O_8$	=	$\left.\begin{matrix} N.C_4H_5\,(C_{30}H_{12}NO_6)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*Da.*
Amylfurfurylammoniumoxydhydrat	$C_{40}H_{24}N_2O_8$	=	$\left.\begin{matrix} N.C_{10}H_{11}\,(C_{30}H_{12}NO_6)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.	*Da.*

Digitized by Google

Methylchinylammoniumoxydhydrat	$C_{42}H_{28}N_2O_6 =$	$\left.\begin{matrix}N.C_2H_3(C_{40}H_{24}NO_4)''' \\ H\end{matrix}\right\}O_2.$	*St.*
Aethylchinylammoniumoxydhydrat	$C_{44}H_{30}N_2O_6 =$	$\left.\begin{matrix}N.C_4H_5(C_{40}H_{24}NO_4)''' \\ H\end{matrix}\right\}O_2.$	*St.*
Methylcinchonylammoniumoxydhydrat	$C_{42}H_{28}N_2O_4 =$	$\left.\begin{matrix}N.C_2H_3(C_{40}H_{24}NO_2)''' \\ H\end{matrix}\right\}O_2.$	*Sta.*
Methylchinidylammoniumoxydhydrat	$C_{38}H_{26}N_2O_4 =$	$\left.\begin{matrix}N.C_2H_3(C_{36}H_{22}NO_2)''' \\ H\end{matrix}\right\}O_2(?).$	*Sta.*
Aethylbrucylammoniumoxydhydrat	$C_{50}H_{32}N_2O_{10} =$	$\left.\begin{matrix}N.C_4H_5(C_{46}H_{26}NO_8''') \\ H\end{matrix}\right\}O_2.$	*Gu.*
Aethylstrychnylammoniumoxydhydrat	$C_{46}H_{28}N_2O_6 =$	$\left.\begin{matrix}N.C_4H_5(C_{42}H_{22}NO_4)''' \\ H\end{matrix}\right\}O_2.$	*Ho.*
Amylstrychnylammoniumoxydhydrat	$C_{52}H_{34}N_2O_8 =$	$\left.\begin{matrix}N.C_{10}H_{11}(C_{42}H_{22}NO_4)''' \\ H\end{matrix}\right\}O_2.$	*Ho.*

Diaminbasen.

Wenn man die neutralen Verbindungen betrachtet, welche durch die Vertretung des Wasserstoffs im Ammoniak durch elektronegative Radicale entstehen, und welche, je nach der Anzahl der zusammengekuppelten Ammoniakäquivalente, sich als Amide, Diamide und Triamide unterscheiden lassen, so liegt der Gedanke nahe unter den Basen, d. h. den elektropositiv substituirten Ammoniaken, ähnliche Verbindungen aufzusuchen, welche man, wenn sie sich von 2 Aeq. Ammoniak ableiten, Diaminbasen oder Diamine, wenn sie von 3 Aeq. Ammoniak abstammen, Triaminbasen oder Triamine, endlich wenn sie 4 Aeq. Ammoniak entsprechen, Tetraminbasen oder Tetramine nennen könnte. Da sich Diamide und Triamide durch die Einwirkung der zwei-, beziehungsweise der dreibasischen Säuren auf das Ammoniak erzeugen, so lässt sich die Bildung von Di- und Triaminen bei der Einwirkung geeigneter zwei- und dreiatomiger Alkoholverbindungen mit Zuversicht erwarten und die schärfere Charakterisirung der mehratomigen Alkohole, welche die letzten Jahre gebracht haben, kann nicht fehlen, die Forschungen der Chemiker diesem Felde zuzulenken. Im Augenblick ist in dieser Richtung nur wenig geschehen, und frühere Arbeiten sind bis jetzt von diesem Gesichtspunkte aus kaum betrachtet worden.

Die interessantesten Arbeiten, welche auf diesem Felde vorliegen, sind die schon vor längerer Zeit von Cloëz und später von Natanson unternommenen Untersuchungen der Körper, welche sich durch die Einwirkung des Bibromäthylens und Bichloräthylens auf das Ammoniak erzeugen. Nach dem was über diese Reaction bekannt geworden ist, scheinen sich in diesen beiden Processen ungleiche Producte zu bilden. Betrachtet man namentlich die von Cloëz beschriebenen Basen, das Formylamin, Acetylamin und Propenylamin (Methylenamin, Aethylenamin und Propylenamin), welche bereits (S. 700) unter den primären und secundären Aminbasen aufgeführt worden sind, so kann man sich kaum der Vermuthung erwehren, dass diese Körper wahre Diamine sind. Statt der Ausdrücke

$C_2H_3N.HCl$

$C_4H_5N.HCl$ und

$C_6H_7N.HCl$

Digitized by Google

durch welche Cloëz die Salze dieser Basen darstellte, erhielten wir alsdann die Formeln

$$C_4\,H_8\,N_2 \,.\, 2\,HCl,$$
$$C_8\,H_{10}N_2 \,.\, 2\,HCl \text{ und}$$
$$C_{12}H_{12}N_2 \,.\, 2\,HCl$$

von denen nur die erste und letzte in der procentischen Zusammensetzung von den Cloëz'schen Formeln etwas abweicht. Das Methylenamin, das Aethylenamin und das Propylenamin würden auf diese Weise zu Gliedern einer Gruppe zweisäuriger, zweiatomige Radicale enthaltender Basen, deren Salze sich folgendermaassen formuliren liessen:

Aethylendiammonium-Bichlorid $N_2 \left.\begin{matrix}(C_4H_4)'' & H_2 \\ H_2 & H_2\end{matrix}\right\} Cl_2$

Biäthylendiammonium-Bichlorid $N_2 \left.\begin{matrix}(C_4H_4)'' & H_2 \\ (C_4H_4)'' & H_2\end{matrix}\right\} Cl_2$

Triäthylendiammonium-Bichlorid $N_2 \left.\begin{matrix}(C_4H_4)'' & (C_4H_4)'' \\ (C_4H_4)'' & H_2\end{matrix}\right\} Cl_2$

an welche sich endlich die den einatomigen Ammoniumbasen entsprechende Verbindung

Teträthylendiammonium-Bichlorid $N_2 \left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2'' \\ (C_4H_4)_2''\end{matrix}\right\} Cl_2$

anschliessen würde.

Weitere Versuche sind nöthig, um diese Hypothese zu bestätigen.

Wenn man den Diaminen einen zweiatomigen Charakter zuschreibt, in anderen Worten, wenn man ihnen die Fähigkeit zuerkennt, sich mit 2 Aeq. Säure zu vereinigen, so wären im Augenblick, ausser den genannten noch hypothetischen, nur noch wenige wahre Diamine bekannt. Die Formeln des von Chancel entdeckten Flavins (Biphenylharnstoffs, s. S. 710) und der neuerdings von Voit entdeckten, mit dem Namen Diamidobenzoësäure bezeichneten basischen Verbindung,

Flavin	$C_{26}\,H_{12}\,N_2\,O_2$
Diamidobenzoësäure	$C_{14}\,H_8\,N_2\,O_4$,

lassen sich nicht mehr halbiren, und da die Quantitäten, welche sie repräsentiren, 2 Aeq. Säure sättigen, so müssen diese Verbindungen, auf deren wahrscheinliche Constitution wir zurückkommen, als wahre zweisäurige Basen betrachtet werden.

Wahrscheinlich gehört hierher auch das Nicotin, welches im Vorhergehenden als eine tertiäre Aminbase betrachtet worden ist. Die Formel $C_{10}H_7N$ entspricht 2 Vol. Dampf, während das Ammoniak, sowie alle in dieser Richtung untersuchten Basen 4 Vol. Dampf repräsentiren. Viele Chemiker sind geneigt, die Nicotinformel zu verdoppeln und diese Base durch die Formel

$$C_{20}\,H_{14}\,N_2 = \left.\begin{matrix}(C_{10}H_7)''' \\ (C_{10}H_7)'''\end{matrix}\right\} N_2$$

darzustellen, welche das Nicotin als Binicotyldiamin und die davon abgeleiteten Methyl- und Aethylbasen als Diammoniumverbindungen, als Bimethyl- und Biäthyldinicotyldiammoniumoxydhydrate:

Digitized by

Methylverbindung $\left.\begin{matrix} N_2 (C_2H_3)_2 (C_{10}H_7)_2''' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$,

Aethylverbindung $\left.\begin{matrix} N_2 (C_4H_5)_2 (C_{10}H_7)_2''' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$,

erscheinen lassen.

Möglich, dass auch die von Anderson neuerdings beschriebene, durch Polymerisirung aus dem Picolin erhaltene, mit letzterem isomere Base Parapicolin ein Diamin ist:

Picolin $(C_{12}H_7)''' N$
Paropicolin $(C_{12}H_7)_2''' N_2$ (?);

allein diese Annahme hat bis jetzt kaum experimentelle Anhaltspunkte.

Ferner scheint das schon Seite 702 erwähnte Aethylenphenylamin seinem Verhalten zu Jodmethyl und Jodäthyl nach eine Diaminbase zu sein. Bei der Behandlung mit diesen Agentien verbinden sich 2 Aeq. Aethylenphenylamin $C_{16}H_9N$ mit 1 Aeq. Jodmethyl und Jodäthyl, indem Jodüre von der Formel:

$$2\,C_{16}H_9N\,.\,C_2H_3I \text{ und } 2\,C_{16}H_9N\,.\,C_4H_5I$$

entstehen. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die wahre Moleculargrösse dieser Base durch die Formel $C_{32}H_{18}N_2 = \left.\begin{matrix} (C_4H_4)_2'' \\ (C_{12}H_5)_2 \end{matrix}\right\} N_2$ dargestellt ist, und dass die Salze als Diammoniumverbindungen gelten müssen.

Chlorwasserstoffsaures Salz $\left.\begin{matrix} N_2 (C_4H_4)_2'') \\ (C_{12}H_5)_2 H_2 \end{matrix}\right\} Cl_2$.

Endlich scheint auch das Azonaphtylamin, dessen wahrscheinliche Constitution weiter unten (S. 710) besprochen ist, eine zweisäurige Diaminbase zu sein.

Aus dem Gesagten erhellt, dass die Anzahl wahrer zweisäuriger Diamine, oder solcher Verbindungen, welchen der Fortschritt der Wissenschaft wahrscheinlich diatomigen Charakter vindiciren wird, äusserst gering ist. Dagegen sind wir mit zahlreichen Diaminen bekannt, welche einsäurig sind. Hierher gehört vor Allem die reichhaltig vertretene Gruppe der Harnstoffe. Die Ansichten über die Natur des Harnstoffs sind getheilt. Am einfachsten lässt sich der Harnstoff als Diammoniak betrachten, in dem 2 Aeq. Wasserstoff durch das zweiatomige Radical Carbonyl $(C_2O_2)''$ vertreten sind:

$$\text{Harnstoff } C_2H_4N_2O_2 = \left.\begin{matrix} (C_2O_2)'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2,$$

eine Anschauungsweise, welche durch das allgemeine Verhalten und namentlich auch durch die neuerdings von Natanson beobachtete Bildung desselben, durch die Einwirkung des Carbonylchlorids (Phosgengases) auf Ammoniak: $2\,H_3N + (C_2O_2)''Cl_2 = \left.\begin{matrix} (C_2O_2)'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ $+ 2\,HCl$ unterstützt wird.

Harnstoff	$C_2H_4N_2O_2$	$= \left.\begin{matrix} (C_2O_2)'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$.	Prout, Liebig u. Wöhler.
Methylharnstoff	$C_4H_6N_2O_2$	$= \left.\begin{matrix} (C_2O_2)'' \\ C_2H_3\,.\,H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$.	Wurtz.

Digitized by Google

Aethylharnstoff	$C_6H_8N_2O_2$	=	$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ C_4H_5 . H\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Wurtz.
Amylharnstoff	$C_{12}H_{14}N_2O_2$	=	$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ C_{10}H_{11} . H\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	
Allylharnstoff	$C_8H_8N_2O_2$	=	$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ C_6H_5 . H\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Hofmann u. Cahours.
Sulfallylharnstoff (Thiosinamin)	$C_8H_8N_2S_2$	=	$\left.\begin{matrix}(C_2S_2)''\\ C_6H_5 . H\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Dumas u. Pelouze, Will.
Piperylharnstoff	$C_{12}H_{12}N_2O_2$	=	$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ (C_{10}H_{10})''\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Cahours.
Phenylharnstoff	$C_{14}H_8N_2O_2$	=	$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ C_{12}H_5 . H\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Chancel.
Sulfophenylharnstoff	$C_{14}H_8N_2S_2$	=	$\left.\begin{matrix}(C_2S_2)''\\ C_{12}H_5 . H\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Hofmann.
Tolylharnstoff	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	=	$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ C_{14}H_7 . H\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Noad.
Naphtylharnstoff	$C_{22}H_{10}N_2O_2$	=	$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ C_{20}H_7 . H\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Schiff.
Acetylharnstoff	$C_6H_6N_2O_4$	=	$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ C_4H_3O_2 . H\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Zinin, Moldenhauer.
Butyrylharnstoff	$C_{10}H_{10}N_2O_4$	=	$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ C_8H_7O_2 . H\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	
Valerylharnstoff	$C_{12}H_{12}N_2O_4$	=	$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ C_{10}H_9O_2 . H\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Moldenhauer.
Benzoylharnstoff	$C_{16}H_8N_2O_4$	=	$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ C_{14}H_5O_2 . H\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Zinin, Moldenhauer.
Biäthylharnstoff	$C_{10}H_{12}N_2O_2$	=	$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ (C_4H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Wurtz.
Biallylharnstoff (Sinapolin)	$C_{14}H_{12}N_2O_2$	=	$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ (C_6H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Will, Cahours u. Hofmann.

Digitized by Google

Biphenylharnstoff (Flavin)	$C_{26}H_{12}N_2O_2$	$= \left.\begin{matrix}(C_2O_2)'' \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Chancel.
Methyläthyl-harnstoff	$C_8H_{10}N_2O_3$	$= \left.\begin{matrix}(C_2O_2)'' \\ C_2H_3 . C_4H_5 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Wurtz.
Aethylamyl-harnstoff	$C_{16}H_{18}N_2O_2$	$= \left.\begin{matrix}(C_2O_2)'' \\ C_4H_5 . C_{10}H_{11} \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Wurtz.
Methylpiperyl-harnstoff	$C_{14}H_{14}N_2O_2$	$= \left.\begin{matrix}(C_2O_2)'' \\ C_2H_3 . H \\ (C_{10}H_{10})''\end{matrix}\right\} N_2.$	Cahours.
Aethylpiperyl-harnstoff	$C_{16}H_{16}N_2O_2$	$= \left.\begin{matrix}(C_2O_2)'' \\ C_4H_5 . H \\ (C_{10}H_{10})''\end{matrix}\right\} N_2.$	Cahours.
Aethylallyl-harnstoff	$C_{12}H_{12}N_2O_2$	$= \left.\begin{matrix}(C_2O_2)'' \\ C_4H_5 . C_6H_5 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Cahours u. Hofmann.
Sulfäthylallyl-harnstoff	$C_{12}H_{12}N_2S_2$	$= \left.\begin{matrix}(C_2S_2)'' \\ C_4H_5 . C_6H_5 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Hinterberger, Weltzien.
Phenylallyl-harnstoff	$C_{20}H_{12}N_2O_2$	$= \left.\begin{matrix}(C_2O_2)'' \\ C_6H_5 . C_{12}H_5 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Cahours u. Hofmann.
Sulfophenylallyl-harnstoff	$C_{20}H_{12}N_2S_2$	$= \left.\begin{matrix}(C_2S_2)'' \\ C_6H_5 . C_{12}H_5 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Zinin.
Sulfonaphtylallyl-harnstoff	$C_{28}H_{14}N_2S_2$	$= \left.\begin{matrix}(C_2S_2)'' \\ C_6H_5 . C_{20}H_7 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Zinin.

Weniger durchsichtig ist die Constitution der theils einsäurigen, theils zweisäurigen Diaminbasen Azophenylamin (Semibenzidam), Nitrazophenylamin und Azonaphtylamin (Seminaphtalidam). Wahrscheinlich enthalten diese Basen zweiatomige, noch nicht näher untersuchte Radicale, welche in der Reihe der Alkohole dem zweiatomigen Aethylen des gewöhnlichen Alkohols entsprechen.

Azophenylamin	$C_{12}H_8N_2$	$= \left.\begin{matrix}(C_{12}H_4)'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Zinin.
Nitrazophenylamin	$C_{12}H_7N_3O_4$	$= \left.\begin{matrix}C_{12}(H_3 . NO_4)'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Gottlieb.
Azonaphtylamin	$C_{20}H_{10}N_2$	$= \left.\begin{matrix}(C_{20}H_6)'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Zinin.

Ein Gleiches gilt von dem Amarin (Benzolin), in dem man ein ähnliches zweiatomiges Radical (Stilbyl?) annehmen kann:

Digitized by Google

Amarin $C_{42}H_{18}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_{14}H_6)''\\(C_{14}H_6)''\\(C_{14}H_6)''\end{matrix}\right\} N_2$. Laurent u. Fownes.

Trinitramarin $C_{42}H_{15}N_5O_{12} = \left.\begin{matrix}[C_{14}(H_5.NO_4)]''\\[C_{14}(H_5.NO_4)]''\\[C_{14}(H_5.NO_4)]''\end{matrix}\right\} N_2$. Bertagnini.

Bei Abwesenheit aller directen Versuche sind diese Formeln natürlich rein speculativ.

Fast noch weniger Anhaltspunkte haben wir für die Beurtheilung des von Städeler entdeckten Acetonins und des von Strecker ganz vor Kurzem beschriebenen Acediamins. Beide Körper sind unzweideutige Diaminbasen, über die Anordnung der Elemente sind wir aber noch im Zweifel.

Das Acetonin könnte Trimethyltrivinyldiamin sein:

$$C_{18}H_{18}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3)_3\\(C_4H_3)_3\end{matrix}\right\} N\,(?).$$ Städeler.

Das Acediamin könnte ein dreibasisches, dem Glycerinradical homologes Molekül enthalten:

$$C_4H_6N_2 = \left.\begin{matrix}(C_4H_3)'''\\H_3\end{matrix}\right\} N_2\,(?).$$ Strecker.

Noch verdient bemerkt zu werden, dass sich die ganze Reihe organischer Basen, mit 2 Aeq. Stickstoff, welche wir oben als tertiäre Aminbasen aufgeführt haben, gleichfalls als Diaminbasen betrachten lassen, wodurch zugleich der Vortheil erreicht ist, dass sich die Anzahl der anzunehmenden stickstoffhaltigen, dem Wasserstoff analogen Radicale verringert. Wir haben z. B. oben das Furfurin durch die Formel

$$(C_{30}H_{12}NO_6)'''N$$

dargestellt, welche in dem wasserstoffvertretenden Atomencomplexe die Existenz eines stickstoffhaltigen Radicales voraussetzt. Mit gleichem und vielleicht mit noch mehr Recht lässt sich diese Base, deren Bildung der des Amarin so analog ist, als eine Diaminbase betrachten, wonach ihre Constitution durch die Formel

$$(C_{30}H_{12}O_6)''''''N_2$$

ausgedrückt werden muss.

Dasselbe gilt natürlich von den mit dem Furfurin aufgeführten Basen Chinin, Cinchonin, Chinidin, Brucin und Strychnin.

Als eine einsäurige Diaminbase lässt sich, nach Gerhardt, ferner das Ammelin betrachten, insofern es seiner Formel nach eine Verbindung von 2 Aeq. Cyanamid mit 1 Aeq. Cyansäure sein kann.

$$\text{Ammelin } C_6H_5N_5O_2 = \left.\begin{matrix}Cy_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2 + C_2NHO_2.$$

Durch die Einwirkung des Chlorcyans auf Aminbasen entsteht gleichfalls eine ganze Reihe einsäuriger Diaminverbindungen, als deren Typus das Melanilin (Biphenylcyandiamin) bezeichnet werden darf:

Melanilin $C_{26}H_{13}N_3 = \left.\begin{matrix}C_2N,H\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2$.

Bichloromelanilin $C_{26}H_{11}Cl_2N_3 = \left.\begin{matrix}C_2N,H\\[C_{12}(H_4Cl)]_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2$.

Hofmann.

Bibromo-melanilin	$C_{26}H_{11}Br_2N_3 =$	$\left.\begin{matrix}C_2N,H\\ [C_{12}(H_4Br)]_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Hofmann.
Bijodo-melanilin	$C_{26}H_{11}I_2N_3 =$	$\left.\begin{matrix}C_2N,H\\ [C_{12}(H_4I)]_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Hofmann.
Binitro-melanilin	$C_{26}H_{11}N_5O_8 =$	$\left.\begin{matrix}C_2N,H\\ [C_{12}(H_4.NO_4)]_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Hofmann.
Bicyan-melanilin	$C_{30}H_{13}N_5 =$	$\left.\begin{matrix}Cy_2.C_2N,H\\ (C_{12}H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Hofmann.
Metoluidin	$C_{30}H_{17}N_3 =$	$\left.\begin{matrix}C_2N,H\\ (C_{14}H_7)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Wilson.
Menaphtyl-amin	$C_{42}H_{17}N_3 =$	$\left.\begin{matrix}C_2N,H\\ (C_{20}H_7)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Perkin.
Bicyanme-naphtylamin	$C_{46}H_{17}N_5 =$	$\left.\begin{matrix}Cy_2.C_2N,H\\ (C_{20}H_7)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Perkin.
Aethylbicyan-diamin	$C_8H_8N_4 =$	$\left.\begin{matrix}Cy_2\\ C_4H_5,H\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$	Cahours u. Cloëz.

An die besprochenen Verbindungen reiht sich naturgemäss eine einsäurige Diaminbase, welche sich bei der Einwirkung des Chlorkohlenstoffs C_2Cl_4 auf Anilin bildet; sie lässt sich als Melanilin betrachten, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Phenyl vertreten ist. Wenn man das Melanilin als Biphenylcyandiamin anspricht, so ist die neue Base Triphenylcyandiamin.

Triphenyl-cyandiamin	$C_{38}H_{17}N_3 =$	$\left.\begin{matrix}C_2N,H\\ (C_{12}H_5)_2\\ C_{12}H_5.H\end{matrix}\right\} N_2.$	Hofmann.

Eine einsäurige Diaminbase ist neuerlichst auch durch die Einwirkung des Chloroforms auf Anilin erhalten worden. Man könnte sie Formyldiphenyldiamin nennen.

Fornmyldiphe-nyldiamin	$C_{26}H_{12}N_2 =$	$\left.\begin{matrix}(C_2H)'''\\ (C_{12}H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\} N_2.$	Hofmann.

Triaminbasen.

Ebenso wie sich unter dem Einflusse dreibasischer Säuremoleküle 3 Aeq. Ammoniak zu einem Ganzen vereinigen können, indem sich die bis jetzt nur schwach vertretene Classe von Verbindungen bildet, welche man Triamide genannt hat, lässt sich auch eine analoge Classe von Basen denken, welche, 3 Aeq. Stickstoff enthaltend, wahrscheinlich durch die Einwirkung von Ammoniak auf dreiatomige Alkoholmoleküle entstehen werden.

Im Augenblick ist diese Frage experimentell noch beinahe unbeant-

Digitized by Google

wortet. Es sind in der That nur zwei Basen von einigermaassen verstandener Constitution bekannt, deren Molekül 3 Aeq. Stickstoff enthält, indem wir natürlich den Stickstoff, welcher in der Form von Untersalpetersäure oder Cyan substituirt, oder als additionelles Cyan sich der Base zulegt, ausser Betracht lassen. Diese beiden Basen sind Liebig's Melamin und das von Kolbe und Frankland entdeckte Cyanäthin. Ersteres lässt sich als verdreifachtes Cyanamid betrachten:

$$\text{Melamin} \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad C_6H_6N_6 = \left.\begin{matrix} Cy_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3.$$

Letzteres enthält vieleicht das dreiatomige Allylradical, welches wir in dem Glycerin annehmen.

$$\text{Cyanäthin} \quad . \quad . \quad . \qquad C_{18}H_{15}N_3 = \left.\begin{matrix} (C_6H_5)''' \\ (C_6H_5)''' \\ (C_6H_5)''' \end{matrix}\right\} N_3.$$

Die Accumulation der Ammoniakmoleküle scheint in der Bildung von Triaminbasen keineswegs ihr Ende erreicht zu haben. Unter günstigen Bedingungen können sich 4, 5 und vielleicht noch mehr Aequivalente Ammoniak zu Atomencomplexen höherer Ordnung aggregiren. Man gelangt auf diese Weise zur Conception von Tetraminbasen und Pentaminbasen.

Es verdient bemerkt zu werden, dass unter den natürlichen Basen, deren Constitution bis jetzt noch ganz dunkel ist, verschiedene vorkommen, welche 4 Aeq. Stickstoff enthalten; da keine erhebliche Gründe vorliegen, stickstoffhaltige Radicale, wie Cyan und Untersalpetersäure, in diesen Verbindungen anzunehmen, so mögen dieselben einstweilen als Tetraminbasen gelten.

Die einzige wohl charakterisirte Tetraminbase ist neuerdings von Debus [1]) entdeckt worden. Sie bildet sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal. Debus nennt diese Base, welche zweisäurig zu sein scheint, Glycosin [2]).

$$C_{12}H_6N_4 = \left.\begin{matrix} (C_4H_2)'''' \\ (C_4H_2)'''' \\ (C_4H_2)'''' \end{matrix}\right\} N_4.$$

Pentaminbasen scheinen sich bei der Einwirkung gewisser Metalloxyde auf das Ammoniak zu bilden. Unter den am Schluss dieses Artikels kurz aufgeführten Kobaltbasen finden sich mehrere Verbindungen, bei welchen die pentamine Natur unverkennbar ist. Leider sind diese merkwürdigen Verbindungen bis jetzt zu wenig verstanden.

Noch sind eine beträchtliche Anzahl von theils in der Natur vorkommenden, theils künstlich dargestellten Basen bekannt, über deren Constitution bis jetzt nur so wenige Anhaltspunkte gegeben sind, dass sie sich dem auf vorstehenden Blättern befolgten Systeme nur ganz willkürlich würden einreihen lassen. Zur Vervollständigung des Materials sind diese Basen in den folgenden beiden Tabellen einfach alphabetisch aufgeführt.

---

[1]) Privatmittheilung. — [2]) Nicht zu verwechseln mit Glycocin (Glycocoll).

Digitized by

Natürliche Basen unbekannter Constitution.

Aconitin	$C_{60}H_{47}NO_{14}$	v. Planta-Reichenau.
Aricin (Cinchovatin)	$C_{46}H_{26}N_2O_8$ (?)	Pelletier, Manzini.
Atropin (Daturin)	$C_{34}H_{23}NO_6$	Liebig, v. Planta-Reichenau.
Bebeerin	$C_{38}H_{21}NO_6$	v. Planta-Reichenau.
Berberin	$C_{42}H_{19}NO_{10}$	Fleitmann u. Bödecker.
Caffeïn (Theïn, Guaranin)	$C_{16}H_{10}N_4O_4$	Liebig, Pfaff, Wöhler, Mulder, Stenhouse.
Chelerythrin (Sanguinarin)	$C_{38}H_{16}NO_8$	Schiel.
Chelidonin	$C_{40}H_{20}N_3O_6$	Will.
Cinchonidin	$C_{18}H_{10}NO$ (?)	Wittstein.
	$C_{40}H_{24}N_2O_2$	Leers.
Colchicin	$C_{32}H_{11}NO_{22}$ (?)	Oberlin.
Conydrin	$C_{16}H_{17}NO_2$	Wertheim.
Corydalin	$C_{68}H_{41}N_3O_{22}$ (?)	Döbereiner, jun.
	$C_{45}H_{27}N\,O_{18}$ (?)	Ruickholdt.
	$C_{50}H_{30}N\,O_{20}$ (?)	Wackenroder.
Delphinin	$C_{27}H_{19}NO_7$ (?)	Couërbe.
Guanin (Xanthin)	$C_{10}H_5N_5O_2$	Unger.
Harmalin	$C_{26}H_{14}N_2O_2$	Fritzsche.
Nitroharmalin	$C_{26}(H_{13},NO_4)N_2O_2$	
Hydrocyanharmalin	$C_{26}H_{14}N_2O_2 . HC_2N$	
Hydrocyannitroharmalin	$C_{26}(H_{13},NO_4)N_2O_2 . HC_2N$	
Harmin	$C_{26}H_{12}N_2O_2$	
Nitroharmin	$C_{26}(H_{11},NO_4)N_2O_2$	
Jodnitroharmin	$C_{26}(H_{11},NO_4)N_2O_2 . 2I$.	
Chlornitroharmin	$C_{26}(H_{10},Cl,NO_4)N_2O_2$.	
Jodchlornitroharmin	$C_{26}(H_{10},Cl,NO_4)N_2O_2 + 2I$.	
Bromnitroharmin	$C_{26}(H_{10},Br,NO_4)N_2O_2$	
Jervin	$C_{60}H_{46}N_2O_6$	Will.
Kreatin	$C_8H_9N_3O_4$	Liebig.
Kreatinin	$C_8H_7N_3O_2$	
Menispermin (Paramenispermin)	$C_{18}H_{12}NO_6$ (?)	Pelletier u. Caventou.
Narcein	$C_{46}H_{29}NO_{18}$	Anderson.
Opianin	$C_{66}H_{39}N_2O_{21}$	Hinterberger.
Papaverin	$C_{40}H_{21}NO_8$	G. Merck.
Brompapaverin	$C_{40}(H_{20}Br)NO_8$	
Nitropapaverin	$C_{40}(H_{20},NO_4)NO_8$	
Pelosin (Cisampelin)	$C_{36}H_{21}NO_6$	Bödecker.
Piperin	$C_{68}H_{38}N_2O_{12}$	Oersted, Laurent u. Gerhardt.

Digitized by Google

Sabadillin	$C_{20}H_{13}NO_5$ (?)	Couërbe.
Sarkin	$C_{10}H_4N_4O_2$	Strecker.
Sparteïn	$C_{16}H_{13}N$	Stenhouse.
Staphysaïn	$C_{32}H_{33}NO_4$ (?)	Couërbe.
Thebaïn (Paramorphin)	$C_{38}H_{21}NO_6$	Anderson.
Theobromin	$C_{14}H_{18}N_4O_4$	Glasson.
Veratrin	$C_{64}H_{52}N_2O_{16}$	G. Merck.

Künstliche Basen unbekannter Constitution.

Amidosulfobenzid	$C_{24}H_{11}NS_2O_4$	Gericke.
Anisidin	$C_{14}H_9NO_2$	Cahours.
Nitranisidin	$C_{14}(H_8, NO_4)NO_2$	Cahours.
Binitranisidin	$C_{14}[H_7(NO_4)_2]NO_2$	Cahours.
Anisin	$C_{48}H_{24}N_2O_6$	Bertagnini.
Benzidin	$C_{12}H_6N$	Zinin.
Cacothelin	$C_{40}H_{22}(NO_4)_2N_2O_{10}$	Laurent.
Cotarnin	$C_{26}H_{13}NO_6$	Wöhler, Blyth, Gerhardt.
Cyanolin	$C_6H_5NO_2$	Cloëz.
Diamidobenzoësäure	$C_{14}H_8N_2O_4$	Voit.
Diamidocuminsäure	$C_{20}H_{14}N_2O_4$	Voit u. Boullet.
Diamidosulfobenzid	$C_{24}H_{12}N_2S_2O_4$	Gericke.
Diphenin	$C_{12}H_6N_2$ / $C_{24}H_{12}N_4$	Gerhardt u. Laurent.
Fabin	$C_{10}H_6N$ (?)	Stenhouse.
Fucusin	$C_{30}H_{12}N_2O_6$	Stenhouse.
Lophin	$C_{42}H_{16}N_2$ (?)	Laurent, Atkinson u. Gössmann.
Methyluramin	$C_4H_7N_3$	Dessaignes.
Narcogenin	$C_{36}H_{19}NO_{10}$	Blyth.
Nitrophenamylidin	$C_{22}(H_{16}, NO_4)NO_2$	Cahours.
Nitrophenetidin	$C_{16}(H_{10}, NO_4)NO_2$	Cahours.
Paranicin	$C_{20}H_{13}N$	Saint Evre.
Pelluteïn	$C_{42}H_{21}NO_7$ (?)	Bödecker.
Sarkosin	$C_6H_7NO_4$	Liebig.
Sinkalin	$C_{10}H_{15}NO_3$	v. Babo u. Hirschbrunn.
Tyrosin	$C_{18}H_{11}NO_6$	De la Rue, Hinterberger.
Nitrotyrosin	$C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6$	Strecker.

Endlich sind zum Schlusse noch nachstehende Pflanzenbasen namhaft aufzuführen, von denen in der That kaum mehr als der Name bekannt ist, und deren Existenz durch weitere Versuche constatirt werden muss.

Agrostemmin	Schulze.
Apirin	Bizio.
Arnicin	Bastick.
Bruxin	Fauré.
Capsicin	Witting.
Carapin	Boullay.

Castin	Landerer.
Curarin	Boussingault und Roulin.
Chaerophyllin	Polstorf.
Chiocin	Brandes.
Cicutin	Polex.
Convolvulin	Marquart.
Cynapin	Ficinus.
Digitalin	Le Royer, Homolle, Henry.
Emetin	Pellétier.
Eschscholtzin	Walz.
Esenbeckin	Buchner.
Eupatorin	Righini.
Euphorbin	Buchner und Herberger.
Fumarin	Peschier, Merck.
Glaucin	Probst.
Glaucopicrin	desgl.
Gratiolin	Walz.
Hyoscyamin	Geiger und Hesse.
Jamaicin	Hüttenschmidt.
Igasurin	Desnoix.
Lobellin	Bastick.
Oxyacanthin	Polex.
Pereïrin	Gros, Peretti.
Pitoyin	Peretti.
Porphyroxin (im Opium)	E. Merck.
Pseudochinin	Mengarduque.
Sipeerin	Maclagan.
Stramonin	H. Trommsdorff.
Surinamin	Hüttenschmidt.
Taxin	Lucas.
Thymin (Leucin?)	Gorup-Besanez.
Violin	Boullay.

Uebersicht der Bildungsweisen organischer Basen.

Ueber die Bildungsweise der in der Natur vorkommenden Basen ist bis jetzt nichts Sicheres bekannt. Es ist klar, dass alle diese Körper aus dem Ammoniak entstehen, der Stickstoffquelle sämmtlicher stickstoffhaltiger Pflanzenprincipien. Allein man weiss bis jetzt nicht, welche Verbindungen sich bei der Erzeugung der natürlichen Alkaloide mit dem Ammoniak vereinigen oder umsetzen.

Die im Folgenden zusammengestellten Bemerkungen beziehen sich daher ausschliesslich auf künstliche Basen.

A. Entstehung organischer Basen aus dem Ammoniak.

a. Durch directe Substitution organischer Radicale in dem Wasserstoff des Ammoniaks.

Diese Bildungsweise hat sehr mannigfache Anwendung gefunden, und die Wissenschaft mit einer sehr grossen Anzahl künstlicher Basen bereichert.

Digitized by Google

Die bisher beobachteten hierher gehörigen Basen sind vorzugsweise durch die Einwirkung der Brom- und Jod-Verbindungen der Alkoholradicale auf Ammoniak erhalten worden. Je nachdem hierbei 1, 2, 3 oder 4 Aeq. des Alkoholjodürs mit dem Ammoniak in Beziehung treten, bildet sich in diesem Falle das jodwasserstoffsaure Salz einer dem Ammoniak homologen, primären, secundären oder tertiären Aminbase, oder endlich das Jodür einer dem Ammoniumoxydhydrat correspondirenden substituirten Ammoniumbase (Hofmann).

Folgende Gleichungen, in denen n eine gerade Zahl bedeutet, veranschaulichen diese Reactionen:

$$H_3N + C_nH_{(n+1)}I = C_nH_{(n+1)}H_2N.HI,$$
$$2H_3N + 2C_nH_{(n+1)}I = (C_nH_{(n+1)})_2H\,N.HI + H_4NI,$$
$$3H_3N + 3C_nH_{(n+1)}I = (C_nH_{(n+1)})_3\,N.HI + 2H_4NI,$$
$$4H_3N + 4C_nH_{(n+1)}I = (C_nH_{(n+1)})_4\,NI + 3H_4NI.$$

Fast immer bilden sich alle diese Verbindungen gleichzeitig, aber keineswegs in gleichen Quantitäten. Bei der Einwirkung des Jodmethyls auf Ammoniak erhält man gleichzeitig Jodammonium, Jodmethyl-, Jodbimethyl-, Jodtrimethyl- und Jodtetramethylammonium, allein die letztere Verbindung bildet sich in weit überwiegender Menge. Bei der Einwirkung des Jodäthyls dagegen vollendet sich die Substitution des Wasserstoffs stufenweise, so dass man weniger Schwierigkeiten findet, die einzelnen Glieder zu isoliren. Das Hauptproduct der Einwirkung des Jodäthyls auf Ammoniak ist stets das jodwasserstoffsaure Salz des Aethylamins. Das mit Kali abgeschiedene Aethylamin, von neuem mit Jodäthyl behandelt, liefert vorzugsweise jodwasserstoffsaures Biäthylamin; die hieraus abgeschiedene Base giebt mit Jodäthyl jodwasserstoffsaures Triäthylamin; das Triäthylamin endlich vereinigt sich direct mit dem Jodäthyl zu Teträthylammoniumjodür [1]):

---

[1]) Die gegenwärtig übliche Nomenclatur und Formulirung der Salze der organischen Basen ist offenbar nichts weniger als consequent. Die Jodwasserstoffsäure-Verbindungen des Aethylamins, des Biäthylamins und Triäthylamins, welche meistens als

Jodwasserstoffsaures Aethylamin $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.HI.$

Jodwasserstoffsaures Biäthylamin $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N.HI$ und

Jodwasserstoffsaures Triäthylamin $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N.HI$

bezeichnet werden, müsste man eigentlich, um die Analogie mit dem Ammoniumjodür und dem Teträthylammoniumjodür festzuhalten, als

Aethylammoniumjodür . . . . $NH_3.C_4H_5.I.$
Biäthylammoniumjodür . . . . $NH_2.(C_4H_5)_2I.$
Triäthylammoniumjodür . . . . $NH.(C_4H_5)_3I.$

darstellen, ebenso wie man

Ammoniumjodür . . . . NH_4I, oder
Teträthylammoniumjodür . . . $N.(C_4H_5)_4I$

sagt.

Um consequent zu sein, müsste man alsdann aber auch für das jodwasserstoffsaure Morphin den Ausdruck

Morphylammoniumjodür . . . $NH(C_{34}H_{19}NO_6)'''I$

ansprechen u. s. w.

Digitized by Google

$$H_3N + C_4H_5I = C_4H_5,\ H_2N\ .\ HI,$$
$$C_4H_5,\ H_2N + C_4H_5I = (C_4H_5)_2H\ N\ .\ HI.$$
$$(C_4H_5)_2H\ N + C_4H_5I = (C_4H_5)_3\ N\ .\ HI.$$
$$(C_4H_5)_3\ N + C_4H_5I = (C_4H_5)_4\ N\ .\ I.$$

In der Regel hat man keine Schwierigkeit, die letzten Jodverbindungen der Reihe vollkommen rein zu erhalten, wenn man nur Zeit und Alkoholjodür nicht spart; hat man die Tetraverbindung, so lässt sich auch die Tribase mit Leichtigkeit rein erhalten. Man braucht nämlich nur das Jodür der Tetraverbindung durch Silberoxyd in das entsprechende Oxydhydrat zu verwandeln. Die Destillation desselben liefert die Tribase, während Alkohol oder die Elemente des Alkohols entweichen. Tetramethylammoniumoxydhydrat liefert auf diese Weise Trimethylamin und Methyl-Alkohol, während sich Teträthylammoniumoxydhydrat in Triäthylamin, Wasser und ölbildendes Gas spaltet:

$$(C_2H_3)_4NO.HO = (C_2H_3)_3N + C_2H_3O.HO,$$
$$(C_4H_5)_4NO.HO = (C_4H_5)_3N + C_4H_4 + 2HO.$$

Wenn man die Anzahl der bereits bekannten Alkohole bedenkt, welche sich beim weiteren Ausbau der organischen Chemie noch ausserordentlich steigern muss, wenn man ferner erwägt, dass die verschiedenen Wasserstoffäquivalente im Ammoniak oder im Ammonium keineswegs stets durch dieselben Radicale vertreten werden, so begreift man bei den zahllosen möglichen Permutationen, welche ausserordentliche Menge und Mannigfaltigkeit von Basen sich nach diesem Verfahren erhalten lassen. Die im Vorstehenden gegebenen Tabellen enthalten bereits eine erkleckliche Liste solcher Basen.

Auf ähnliche Weise bildet sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Bromessigsäure (Duppa und Perkin) Glycocin:

$$\underbrace{C_4H_3BrO_4}_{\text{Bromessigsäure.}} + 2H_3N = H_4NBr + \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocin.}}$$

Die Bromüre (Cloëz), und die Chlorüre (Natanson) der zweiatomigen Alkohole liefern bei der Einwirkung auf Ammoniak ebenfalls Basen, deren Stellung im Systeme der organischen Verbindungen aber, wie bereits im Vorhergehenden bemerkt wurde, noch nicht hinreichend fixirt ist. Nach den vorliegenden Angaben sollte man fast schliessen, dass die Bromüre und Chlorüre dieser Classe verschiedene Resultate liefern, ein Schluss, der auch durch das Verhalten dieser Verbindungen nach anderen Richtungen hin gerechtfertigt scheint. Einer Hypothese, welche die bisher als Aminbasen betrachteten Glieder dieser Reihe zu Diaminbasen stempelt, ist ebenfalls bereits im Vorhergehenden gedacht worden.

Die Einwirkung des Chlorcyans auf Ammoniak oder Aminbasen veranlasst gleichfalls die Bildung einer grossen Reihe basischer Verbindungen. Die erste mit Chlorcyan erzeugte Base war das Melanilin:

$$\underbrace{2(C_{12}H_5.H_2N)}_{\text{Phenylamin}} + C_2NCl = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2N, H \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2\ .\ HCl.}_{\text{Chlorwasserstoffs. Melanilin.}} \quad \text{Hofmann.}$$

Um nicht gar zu sehr mit dem Sprachgebrauche in Conflict zu gerathen, hat der Verfasser dieses Artikels die Salze der organischen Basen, welche als Amine existiren, sowohl der Bezeichnungsweise als der Formel nach, als Verbindungen von Ammoniaken mit Wasserstoffsäure hingestellt.

Digitized by Google

Auf gleiche Weise entstehen die homologen Verbindungen, Metolylamin (Wilson) und Menaphtylamin (Perkin).

Das Ammoniak liefert bei der Einwirkung des Chlorcyans Chlorammonium und Cyanamid, welches bei höherer Temperatur in Melamin übergeht:

$$\left.\begin{array}{l} 2\,H_3N + C_2NCl = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2N\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Cyanamid}} + H_4NCl \\ 3\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}C_2N\\H_2\end{matrix}\right\}N\right]}_{\text{Cyanamid}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2N)_3\\H_6\end{matrix}\right\}N_3}_{\text{Melamin.}} \end{array}\right\}\ \text{Cloëz.}$$

Aethylamin verwandelt sich unter dem Einflusse des Chlorcyans in Cyanäthylamin:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethylamin}} + C_2NCl = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2N\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N.HCl.}_{\text{Chlorwasserstoffs. Cyanäthylamin}} \quad \text{Cloëz u. Cahours.}$$

In ähnlicher Weise gehen Methylamin, Biäthylamin, Aethylphenylamin in Cyanmethylamin, Cyanbiäthylamin, Cyanäthylphenylamin über.

Das von Will entdeckte Sinamin ist offenbar Cyanallylamin:

$$C_8H_6N_2 = \left.\begin{matrix}C_2N\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Dieser Körper wird sich ohne Zweifel durch die Einwirkung von Chlorcyan auf Allylamin bilden lassen. Bis jetzt ist er nur auf einem anderen nicht minder interessanten Wege erhalten worden, nämlich durch die Entschwefelung des Thiosinamins (Sulfallyl-Harnstoffs) mit Bleioxyd:

$$\underbrace{C_8H_8N_2S_2}_{\text{Thiosinamin}} + 2\,PbO = \underbrace{C_8H_6N_2}_{\text{Sinamin}} + 2\,PbS + 2\,HO. \quad \text{Will.}$$

Die Chlorüre und Bromüre der dreiatomigen Alkohole und sogar die Chlorkohlenstoffe liefern mit Ammoniak substituirte Basen von mehr oder weniger complicirter Constitution.

Die Einwirkung des Chloroforms auf Anilin veranlasst die Bildung von Formyldiphenyldiamin.

$$\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_2HCl_3}_{\text{Chloroform}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H)'''\\(C_{12}H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2.HCl}_{\substack{\text{Chlorwasserstoffsaures}\\ \text{Formyldiphenyldiamin}}} + \underbrace{2(C_{12}H_7N.HCl)}_{\substack{\text{Chlorwasserstoff-}\\ \text{saures Anilin.}}}$$

Bei der Einwirkung des Chlorkohlenstoffs, C_2Cl_4, auf Anilin entsteht Triphenylcyandiamin.

$$\underbrace{6\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_2Cl_4}_{\substack{\text{Chlor-}\\ \text{kohlenstoff}}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2N,H\\(C_{12}H_5)_2\\C_{12}H_5.H\end{matrix}\right\}N_2,HCl}_{\substack{\text{Chlorwasserstoffs.}\\ \text{Triphenylcyandiamin}}} + \underbrace{3(C_{12}H_7N.HCl)}_{\substack{\text{Chlorwasserstoff-}\\ \text{saures Anilin.}}}$$

Digitized by Google

Der Wasserstoff des Ammoniaks kann ferner durch die Einwirkung von Aldehyden (Fownes) eliminirt werden. Auf diesem Wege ist das Furfurin (Fownes), das Amarin (Fownes, Laurent), das Fucusin (Stenhouse), das Anisin (Bertagnini), und endlich das Glycosin (Debus) erhalten worden. Gewöhnlich entstehen in diesen Fällen zuerst isomere neutrale Verbindungen, die sogenannten Hydramide, in denen basische Eigenschaften erst durch die Einwirkung kochender Alkalien (Fownes) oder durch Erhitzen der trockenen Substanzen auf 140° bis 160° C. (Bertagnini) entwickelt werden. Der bekannteste Fall dieser Reaction ist die Bildung des Amarins aus dem Bittermandelöl durch die Einwirkung des Ammoniaks:

$$\underbrace{3\,C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl}} + 2\,H_3N = \underbrace{C_{42}H_{18}N_2}_{\text{Hydrobenzamid}} + 6\,HO.$$

Durch Kochen mit Kali oder Erhitzen verwandelt sich alsdann das Hydrobenzamid in Folge einer einfachen molecularen Umsetzung in Amarin.

Hierher gehört auch die Bildung der zweisäurigen Tetraminbase Glycosin aus Glyoxal und Ammoniak.

$$4\,H_3N + \underbrace{3\,C_4H_2O_4}_{\text{Glyoxal}} = \underbrace{C_{12}H_6N_4}_{\text{Glycosin}} + 12\,HO. \quad \text{Debus.}$$

Eine ganz ähnliche Veränderung erleiden die Acetone durch Ammoniak (Städeler). Bisher ist diese Reaction nur auf das Aceton der Essigsäure angewendet worden, welches sich hierbei in Acetonin verwandelt:

$$\underbrace{3\,C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + 2\,H_3N = \underbrace{C_{18}H_{18}N_2}_{\text{Acetonin}} + 6\,HO.$$

In den bisher betrachteten Substitutions-Processen scheidet sich der Wasserstoff des Ammoniaks als Brom- oder Jodwasserstoffsäure etc. oder als Wasser neben dem gebildeten basischen Producte aus. Es sind aber auch viele Fälle bekannt, in welchen die Bildung von Basen ohne Ausscheidung eines zweiten Körpers durch die directe Vereinigung des Ammoniaks mit den Elementen organischer Verbindungen vor sich geht. Diesen Vorgang beobachtet man vorzugsweise bei der Bildung einer sehr zahlreichen Classe von Verbindungen der Harnstoffe, welche sich durch die Einwirkung des Ammoniaks auf die Cyansäure und ihre Abkömmlinge erzeugen:

$$\underbrace{C_nH_{n-1}NO_2}_{\text{Cyanat}} + H_3N = \underbrace{C_nH_{n+2}N_2O_2}_{\text{Harnstoff.}}$$

$$\underbrace{C_2HNO_2}_{\text{Cyansäure}} + H_3N = \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff.}} \quad \text{Wöhler.}$$

$$\underbrace{C_2(C_2H_3)NO_2}_{\text{Methylcyanat}} + H_3N = \underbrace{C_2(H_3.C_2H_3)N_2O_2}_{\text{Methylharnstoff.}} \quad \text{Wurtz.}$$

$$\underbrace{C_2(C_4H_5)NO_2}_{\text{Aethylcyanat}} + H_3N = \underbrace{C_2(H_3.C_4H_5)N_2O_2}_{\text{Aethylharnstoff.}} \quad \text{desgl.}$$

$$\underbrace{C_2(C_6H_5)NO_2}_{\text{Allylcyanat}} + H_3N = \underbrace{C_2(H_3.C_6H_5)N_2O_2}_{\text{Allylharnstoff.}} \quad \text{Cahours u. Hofmann.}$$

Digitized by Google

$\underbrace{C_2(C_6H_5)NS_2}_{\text{Allylsulfocyanat (Senföl)}} + H_3N = \underbrace{C_2(H_3.C_6H_5)N_2S_2}_{\text{Allylsulfoharnstoff (Thiosinamin)}}$. Dumas u. Pelouze, Will.

$\underbrace{C_2(C_{12}H_5)NS_2}_{\text{Phenylsulfocyanat}} + H_3N = \underbrace{C_2(H_3.C_{12}H_5)N_2S_2}_{\text{Phenylsulfoharnstoff}}$ Hofmann.

Auf den ersten Blick scheint hier von einer Substitution nicht mehr die Rede zu sein, da der Harnstoff das einzige Product der Reaction ist. Allein wenn die Formeln, welche wir im Vorhergehenden für die Harnstoffe aufgestellt haben, die wahre Constitution dieser Körper ausdrücken, so muss nichtsdestoweniger eine Art Substitution bei der Umlagerung der Moleküle stattfinden:

$$C_nH_{n+2}N_2O_2 = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\C_{n-2}H_{n-1}\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Ganz Gleiches gilt für die Bildung der höher substituirten Harnstoffe, welche sich, den vorigen ähnlich, durch die Einwirkung von Aminbasen auf die Cyanäther bilden:

$$\underbrace{C_2(C_4H_5)NO_2}_{\text{Aethylcyanat}} + \underbrace{C_4H_5.H_2N}_{\text{Aethylamin}} = \underbrace{C_2(H_2[C_4H_5]_2)N_2O_2}_{\text{Diäthylharnstoff}}$$

$$= \left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\(C_4H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,$$ Wurtz,

$$\underbrace{C_2(C_6H_5)NO_2}_{\text{Allylcyanat}} + \underbrace{C_4H_5.H_2N}_{\text{Aethylamin}} = \underbrace{C_2(H_2.C_4H_5.C_6H_5)N_2O_2}_{\text{Aethyl-Allyl-Harnstoff}}$$

$$= \left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\C_4H_5,C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,$$ Cahours u. Hofmann,

$$\underbrace{C_2(C_6H_5)NS_2}_{\text{Allylsulfocyanat}} + \underbrace{C_{12}H_5,H_2N}_{\text{Phenylamin}} = \underbrace{C_2(H_2,C_6H_5,C_{12}H_5)N_2S_2}_{\text{Allylphenylsulfoharnstoff}}$$

$$= \left.\begin{matrix}(C_2S_2)''\\C_6H_5,C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,$$ Zinin.

Diese Verbindungen entstehen auch durch die Einwirkung des Wassers auf dieselben Cyansäureäther unter Entwickelung von Kohlensäure:

$$\underbrace{2(C_2[C_2H_3]NO_2)}_{\text{Methylcyanat}} + 2HO = C_2O_4 + \underbrace{C_2(H_2[C_2H_3]_2)N_2O_2}_{\text{Dimethylharnstoff}}$$

$$\text{oder} \left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\(C_2H_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$ Wurtz.

$$\underbrace{2(C_2[C_6H_5]NO_2)}_{\text{Allylcyanat}} + 2HO = C_2O_4 + \underbrace{C_2(H_2[C_6H_5]_2)N_2O_2}_{\text{Biallylharnstoff (Sinapolin)}}$$

$$\text{oder} \left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$ Cahours u. Hofmann.

Digitized by Google

Das Sinapolin ist ursprünglich von Will bei der Einwirkung des Bleioxyds auf Senföl (Allylsulfocyanat) erhalten worden; es lässt sich annehmen, dass in diesem Falle die Bildung von Allylcyanat seiner Entstehung vorausgeht.

Die Bildungsweise des Diphenylharnstoffs (des Flavins), welche gleichfalls hierher gehört, ist unten (S. 724) angeführt.

B. Entstehung organischer Basen durch Reduction von Nitroverbindungen.

Aus einer grossen Anzahl von organischen Körpern lässt sich bekanntlich durch die Einwirkung starker Salpetersäure ein Theil des Wasserstoffs eliminiren, welcher alsdann durch eine äquivalente Menge von Untersalpetersäure vertreten wird. Die auf diesem Wege entstandenen sogenannten Nitroverbindungen erleiden unter dem Einfluss von Reductionsmitteln, besonders von Schwefelwasserstoff, eine merkwürdige, zuerst von Zinin beobachtete [1]) Umbildung, welche darin besteht, dass NH_2 an die Stelle von NO_4, oder kürzer, H_2 an die Stelle von O_4 tritt. Diese successiven Veränderungen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$C_m H_n O_p + (HO.NO_5)_q = C_m H_{n-q} (NO_4)_q O_p + 2q HO.$$

$$C_m H_{n-q} (NO_4)_q O_p + 6q HS = C_m H_{n+q} N_q O_p + 4q + 6S + 4q HO.$$

In der Mehrzahl von Fällen ist $q = 1$, d. h. die Substitution erstreckt sich nur auf 1 Aeq. Wasserstoff, wodurch die letzte Gleichung folgende Form annimmt:

$$C_m H_{(n-1)} NO_4 O_p + 6 HS = C_m H_{n+1} NO_p + 6S + 4 HO.$$

Die Natur der Verbindungen $C_m H_{n+1} NO_p$ hängt wesentlich von dem chemischen Charakter der Körper $C_m H_n O_p$ ab. Nach den bis jetzt vorliegenden Thatsachen sind dieselben Basen, wenn die Mutterverbindungen neutrale Körper sind, dagegen Säuren oder Verbindungen, die gleichzeitig als Säuren und Basen fungiren können, wenn die Mutterverbindungen Säuren sind.

---

[1]) Die ursprüngliche Methode von Zinin bestand in der Behandlung der ammoniakalischen Alkohollösung der Nitroverbindung mit Schwefelwasserstoff, Stehenlassen der Lösung und Zersetzung des gebildeten Schwefelammoniums durch Aufkochen.

Wasserstoff im *statu nascenti* (Zink- und Schwefelsäure) bewirkt die Reduction der Nitroverbindungen gleichfalls (Hofmann), obwohl langsamer. Sehr zweckmässig wendet man eine Mischung von Eisenfeile und Essigsäure an (Béchamp). Dieses Verfahren liefert in manchen Fällen, z. B. bei der Darstellung des Phenylamins und Naphtylamins, weit bessere Resultate als die Anwendung von Schwefelammonium. Auch durch arsenigsaures Kali (Wöhler) oder durch Phosphor bei Gegenwart kaustischer Alkalien (Hugo Müller) kann die Reduction bewerkstelligt werden.

Endlich sind verschiedene organische Körper fähig, Nitroverbindungen zu reduciren. Bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kali auf Nitrobenzol bildet sich neben mehreren anderen Körpern besonders Phenylamin und Azobenzol. Dieser Process ist noch nicht hinlänglich studirt, allein eine Phase desselben, die Bildung des Phenylamins und des Azobenzols, scheint in der Desoxydation des Nitrobenzols durch den Alkohol zu bestehen, welcher sich in Oxalsäure verwandelt:

$$\underbrace{2[C_{12}(H_5 . NO_4)]}_{\text{Nitrobenzol}} + \underbrace{C_4 H_6 O_2}_{\text{Alkohol}} + 2 KO = \underbrace{C_{12} H_5 . H_2 N}_{\text{Phenylamin}} + \underbrace{C_{12} H_5 N}_{\text{Azobenzol}}$$
$$+ 2 KO . C_4 O_6 + 4 HO.$$

(Muspratt u. Hofmann.)

Digitized by Google

Ist $p = 0$, die Mutterverbindung also ein Kohlenwasserstoff, so entsteht eine primäre Aminbase:

$C_{12}H_6$	$C_{12}(H_5.NO_4)$	$C_{12}H_5.H_2N$	Zinin.
Benzol	Nitrobenzol	Phenylamin (Anilin).	
$C_{14}H_8$	$C_{14}(H_7.NO_4)$	$C_{14}H_7.H_2N$	Muspratt u. Hofmann.
Toluol	Nitrotoluol	Tolylamin (Toluidin).	
$C_{16}H_{10}$	$C_{16}(H_9.NO_4)$	$C_{16}H_9.H_2N$	Cahours.
Xylol	Nitroxylol	Xylylamin (Xylidin).	
$C_{18}H_{12}$	$C_{18}(H_{11}.NO_4)$	$C_{18}H_{11}.H_2N$	Nicholson.
Cumol	Nitrocumol	Cumylamin (Cumidin).	
$C_{20}H_8$	$C_{20}(H_7.NO_4)$	$C_{20}H_7.H_2N$	Zinin.
Naphtalin	Nitronaphtalin	Naphtylamin.	

In ähnlicher Weise sind Basen erhalten worden aus den neutralen Nitrokörpern

a. Sauerstoffhaltiger Verbindungen:

$C_{14}H_8O_2$	$C_{14}(H_7.NO_4)O_2$	$C_{14}H_9NO_2$.	Cahours.
Anisol	Nitranisol	Anisidin	
$C_{14}H_6O_4$	$C_{14}(H_5.NO_4)O_4$	$C_{14}H_7NO_4$.	
Benzoësäure	Nitrobenzoësäure	Amidobenzoësäure.	

b. Stickstoffhaltiger Verbindungen:

$C_{12}H_5N$	$C_{12}(H_4.NO_4)N$	$C_{12}H_6N_2$.	Gerhardt und Laurent.
Azobenzol	Nitrazobenzol	Diphenin.	

c. Von Verbindungen, welche zugleich Sauerstoff und Stickstoff enthalten.

$C_{14}H_7NO_2$	$C_{14}(H_6.NO_4)NO_2$	$C_{14}H_8N_2O_2$	Chancel.
Benzamid	Nitrobenzamid	Phenylharnstoff.	

d. Von Verbindungen, welche zugleich Sauerstoff und Schwefel enthalten:

$C_{24}H_{10}S_2O_4$	$C_{24}(H_9.NO_4)S_2O_4$	$C_{24}H_{11}NS_2O_4$	Gericke.
Sulfobenzid	Nitrosulfobenzid	Amidosulfobenzid.	

Wenn in einer Verbindung mehr als 1 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure vertreten ist, so erleidet sie nichtsdestoweniger häufig genau dieselbe Veränderung, welche bei den einfachen Nitroverbindungen beobachtet wird, d. h. es entstehen Basen, in welchen ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch Untersalpetersäure vertreten sind:

$C_{12}H_6$	$C_{12}(H_4[NO_4]_2)$	$C_{12}(H_4.NO_4)H_2N$	Muspratt u. Hofmann.
Benzol	Binitrobenzol	Nitrophenylamin, (Nitranilin).	

Digitized by Google

$C_{14}H_8$	$C_{14}(H_6[NO_4]_2)$	$C_{14}(H_6.NO_4)H_2N$	Cahours.
Toluol	Binitrotoluol	Nitrotolylamin, (Nitrotoluidin).	
$C_{18}H_{12}$	$C_{18}(H_{10}[NO_4]_2)$	$C_{18}(H_{10}.NO_4)H_2N$	Maule.
Mesitylol	Binitromesitylol	Nitromesylamin, (Nitromesidin).	
$C_{14}H_8O_2$	$C_{14}(H_6[NO_4]_2)O_2$	$C_{14}(H_8.NO_4)NO_2$	Cahours.
Anisol	Binitranisol	Nitranisidin.	
	$C_{14}(H_5[NO_4]_3)O_2$	$C_{14}(H_7[NO_4]_2)NO_2$	desgl.
	Trinitranisol	Binitranisidin.	

Das zweite und dritte Aequivalent Untersalpetersäure verhält sich demnach in diesen Fällen wie Wasserstoff.

Nur selten erstreckt sich die Reduction auch auf das zweite Aequivalent Untersalpetersäure. Es bilden sich alsdann ebenfalls Basen, welche sich aber offenbar von 2 Aeq. Ammoniak ableiten, deren eigentliche Constitution indessen noch keineswegs vollkommen ermittelt ist. Ueber die auf diesem Wege gebildeten Körper, welche je nach den Umständen einsäurige oder zweisäurige Diaminbasen sind, ist bereits im Vorhergehenden das Nöthige bemerkt worden (s. Diaminbasen) und es sollen hier nur noch einige Beispiele für diese Bildungsweise angeführt werden:

$C_{20}H_8$	$C_{20}(H_6[NO_4]_2)$	$C_{20}H_{10}N_2$	Zinin.
Naphtalin	Binitronaphtalin	Azonaphtylamin.	
$C_{26}H_{10}O_2$	$C_{26}(H_8[NO_4]_2)O_2$	$C_{26}H_{12}N_2O_2$	Chancel.
Benzophenon	Binitrobenzophenon	Flavin, (Diphenylharnstoff).	
$C_{14}H_6O_4$	$C_{14}(H_4[NO_4]_2)O_4$	$C_{14}H_8N_2O_4$.	Voit.
Benzoësäure	Binitrobenzoësäure	Biamidobenzoësäure.	
$C_{24}H_{10}S_2O_4$	$C_{24}(H_8[NO_4]_2)S_2O_4$	$C_{24}H_{12}N_2S_2O_4$	Gericke.
Sulfobenzid	Binitrosulfobenzid	Biamidosulfobenzid.	

Gelegentlich der durch Reduction entstehenden Basen mag auch noch das Benzidin hier angeführt werden, obgleich sich dasselbe nicht aus einem eigentlichen Nitrokörper bildet. Das Benzidin entsteht nämlich aus dem Azobenzol einfach durch Assimilation von Wasserstoff:

$C_{12}H_6$	$C_{12}(H_5.NO_4)$	$C_{12}H_5N$	$C_{12}H_6N$	Zinin.
Benzol	Nitrobenzol	Azobenzol	Benzidin.	

Ueber die Constitution des Benzidins sind wir völlig im Unklaren.

Entstehung organischer Basen aus stickstoffhaltigen organischen Verbindungen durch verschiedene Zersetzungsprocesse.

Die Zahl der auf diese Weise gebildeten Basen ist sehr gross, sie gehören den verschiedensten Gruppen der organischen Chemie an und entstehen durch die mannigfaltigsten Agentien.

Digitized by Google

Ein Zersetzungsprocess, der besonders reiche Ausbeute an Basen geliefert hat, ist die trockene Destillation stickstoffhaltiger Substanzen. Hierbei müssen sich natürlich, je nach der Zusammensetzung der der Wärme unterworfenen Substanz, und dem Temperaturgrad die mannigfaltigsten Umbildungen vollenden. In der Regel tritt ein Theil des Kohlenstoffs als Kohlensäure aus, während der Stickstoff in Ammoniak oder in Substitutionsproducte desselben verwandelt wird. Nicht selten treten beide neben einander auf und häufig wird auch noch überdies Wasser eliminirt.

Die Anthranilsäure, der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt in Kohlensäure und Phenylamin:

$$\underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Anthranilsäure}} = C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Phenylamin.}} \quad \text{Fritzsche.}$$

Die trockene Destillation des Indigos liefert gleichfalls Anilin (Unverdorben). Dieselbe Base, neben einer grossen Anzahl von anderen, entsteht bei der trockenen Destillation der Steinkohle (Runge, Hofmann), der thierischen Stoffe (Anderson).

Neben Anilin enthält das Steinkohlentheeröl eine homologe Reihe tertiärer Aminbasen, welche mit den primären Aminbasen der Phenylaminreihe isomer sind, nämlich:

Pyridin	$C_{10}H_5N$.	Anderson.
Picolin	$C_{12}H_7N$.	
Lutidin	$C_{14}H_9N$.	
Collidin	$C_{16}H_{11}N$.	

Das Steinkohlentheeröl enthält ferner drei homologe tertiäre Aminbasen einer anderen Reihe:

Leucolin	$C_{18}H_7N$.	Runge, Hofmann.
Lepidin	$C_{20}H_9N$.	Williams.
Cryptidin	$C_{22}H_{11}N$.	

Die bereits erwähnte Reihe der Pyridinbasen ist auch in dem Dippel'schen Oele enthalten, in dem sich ausserdem eine Anzahl der gewöhnlichen Alkoholbasen findet:

Methylamin . . .	C_2H_5N.	Anderson.
Aethylamin . . .	C_4H_7N.	
Propylamin (?) . .	C_6H_9N.	
Butylamin (Petinin)	$C_8H_{11}N$.	
Amylamin	$C_{10}H_{13}N$.	

Die Reihe der Pyridinbasen ist ferner in dem Destillationsproducte des Schiefers von Dorsetshire gefunden worden, der überdies noch eine höhere Base dieser Reihe, das Parvolin, $C_{18}H_{13}N$, enthält (Williams).

Die Bildungsprocesse der bei der trockenen Destillation vegetabilischer und animalischer Körper auftretenden Basen sind begreiflich äusserst complicirt und lassen sich kaum in Formeln verfolgen. Die Destillationsproducte der Steinkohle enthalten eine verhältnissmässig geringe Quantität organischer Basen, offenbar weil die stickstoffhaltigen Bestandtheile, aus denen sie entstanden, verhältnissmässig nur in geringer Menge vorhanden waren, und überdies ein Theil des Stickstoffs bei der Destillation als Ammoniak austritt. Es ist anzunehmen, dass in diesem Destillationsprocesse die Basen aus den vegetabilischen, sogenannten Proteinsubstanzen entstehen. Von dieser Ansicht geleitet, hat Stenhouse vor einigen Jahren eine Anzahl stickstoffreicher Pflan-

Digitized by

zentheile der Destillation unterworfen und das Destillat auf seinen Gehalt an organischen Basen untersucht. Auf diese Weise erhielt er durch Destillation der Bohnen eine sauerstofffreie Base, für welche er den Namen Fabin vorgeschlagen hat, und welche nach der Formel $C_{10} H_6 N$ (vielleicht richtiger $C_{10} H_7 N$, isomer mit Nicotin) zusammengesetzt ist. Auch die Destillation von Weizen, Torf und der ganzen Pflanze von *Pteris aquilina* hat Stenhouse Basen geliefert, von denen jedoch bis jetzt noch keine näher untersucht worden ist.

Zu den durch trockene Destillation entstehenden Basen gehört ferner die von v. Babo neuerlichst beobachtete, durch Erhitzen von Aldehyd-ammoniak gebildete Base $C_{16} H_{13} N O_2$, welche wir oben unter dem Namen Tetravinylammoniumoxydhydrat aufgeführt haben. Der Vorgang ist nicht scharf ermittelt, kann aber vielleicht durch die Gleichung

$$\underbrace{4 C_4 H_7 N O_2}_{\text{Aldehyd-Ammoniak}} = 6 HO + 3 H_3 N + \underbrace{C_{16} H_{13} NO_2}_{\text{Tetravinylammonium-oxydhydrat}}$$

ausgedrückt werden.

Die von Laurent beobachtete Verwandlung des Hydrobenzamid, $C_{42} H_{18} N_2$, durch trockene Destillation, in Lophin, $C_{42} H_{16} N_2$, lässt sich nicht in einer Gleichung darstellen, da die complementären Zersetzungsproducte noch nicht untersucht sind.

Aehnliche Erscheinungen wie bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Materie werden bei der Einwirkung der schmelzenden Alkalihydrate, oft schon beim einfachen Kochen mit concentrirter Kalilauge beobachtet. Die Einwirkung so kräftiger Agentien bedingt indessen gewöhnlich bestimmter ausgesprochene Umbildungen.

Als schönste Beispiele dieser Reaction verdienen vor Allem die Umwandlungen der Cyansäure-Aether und der zusammengesetzten Harnstoffe erwähnt zu werden, welche zuerst mit so grossem Erfolge von Wurtz studirt worden sind. Mit Wasser oder Alkalien zusammengebracht, assimilirt die Cyansäure 2 Aeq. Wasser und zerfällt in Kohlensäure und Ammoniak. In ähnlicher Weise verwandeln sich cyansaures Methyl, Aethyl, Amyl, Allyl und Phenyl in Kohlensäure und bezüglich in Methylamin, Aethylamin, Amylamin, Allylamin und Phenylamin:

$$\underbrace{C_2 H NO_2}_{\text{Cyansäure}} + 2(KO.HO) = 2 KO.C_2O_4 + \underbrace{H_3N}_{\text{Ammoniak.}} \quad \text{Wöhler.}$$

$$\underbrace{C_2 (C_2 H_3) NO_2}_{\text{Cyansaures Methyl}} + 2(KO.HO) = 2 KO.C_2O_4 + \underbrace{C_2 H_3, H_2 N}_{\text{Methylamin.}} \quad \text{Wurtz.}$$

Lässt man auf die Cyansäure-Aether, statt Kalihydrat, Kaliäthylat, $KO.C_4 H_5 O$, einwirken, so entstehen bei geeigneter Temperatur höher substituirte Basen. Das cyansaure Aethyl bildet unter diesen Umständen Triäthylamin:

$$\underbrace{C_2(C_4H_5)NO_2}_{\text{Cyansaures Aethyl}} + 2(KO.C_4H_5O) = 2 KO.C_2O_4 + \underbrace{(C_4H_5)_3 N}_{\text{Triäthylamin.}} \quad \text{Hofmann.}$$

Da sich die Harnstoffe aus den Cyansäureverbindungen einfach durch Assimilation von Ammoniak erzeugen, so versteht es sich von

selbst, dass die Einwirkung der Alkalien auf zusammengesetzte Harnstoffe, neben den Zersetzungsproducten der Cyansäureverbindung, noch überdiess Ammoniak liefern muss:

$$\underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}} + 2(KO.HO) = 2KO.C_2O_4 + \underbrace{2H_3N}_{\text{Ammoniak}}$$ Wöhler.

$$\underbrace{C_2(H_3.C_2H_3)N_2O_2}_{\text{Methylharnstoff}} + 2(KO.HO) = 2KO.C_2O_4 + \underbrace{C_2H_3.H_2N}_{\text{Methylamin}} + H_3N.$$ Wurtz.

$$\underbrace{C_2(H_3.C_4H_5)N_2O_2}_{\text{Aethylharnstoff}} + 2(KO.HO) = 2KO.C_2O_4 + \underbrace{C_4H_5.H_2N}_{\text{Aethylamin}} + H_3N.$$ desgl.

Der Biäthylharnstoff liefert unter diesen Umständen neben kohlensaurem Kali 2 Aeq. Aethylamin, der Aethyl-Amylharnstoff, 1 Aeq. Aethylamin und 1 Aeq. Amylamin:

$$\underbrace{C_2(H_2[C_4H_5]_2)N_2O_2}_{\text{Biäthylharnstoff}} + 2(KO.HO) = 2KO,C_2O_4 + 2(\underbrace{C_4H_5.H_2N}_{\text{Aethylamin.}})$$ Wurtz.

$$\underbrace{C_2(H_2,C_4H_5,C_{10}H_{11})N_2O_2}_{\text{Aethyl-Amyl-Harnstoff}} + 2(KO.HO) = 2KO.C_2O_4 + \underbrace{C_4H_5.H_2N}_{\text{Aethylamin}} + \underbrace{C_{10}H_{11}.H_2N}_{\text{Amylamin.}}$$ desgl.

In ähnlicher Weise verwandelt sich das Alanin und das Leucin, mit den Alkalihydraten destillirt, in Aethylamin und in Amylamin, während Kohlensäure fixirt wird:

$$\underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Alanin}} + 2KO = 2KO.C_2O_4 + \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin.}}$$ Schwanert.

$$\underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin}} + 2KO = 2KO.C_2O_4 + \underbrace{C_{10}H_{13}N}_{\text{Amylamin.}}$$ desgl.

Hier mag auch die Bildung von Aethylamin aus sulfäthaminsauren Salzen Erwähnung finden, welche von Strecker beobachtet worden ist. Die Umbildung findet beim Kochen mit Kalilauge statt:

$$\underbrace{C_{16}H_{22}NS_4O_{15},MO}_{\text{Sulfäthaminsaures Salz}} + 2(KO.HO) = \underbrace{C_4H_5S_2O_7.MO}_{\text{Isäthionsäuresalz}} + 2KO.S_2O_6 + \underbrace{2C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin.}}$$

Indigo und Isatin mit Kalihydrat geschmolzen, liefern Phenylamin unter Bildung von kohlensaurem Kali und Wasserstoffentwickelung:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigo}} + 4(KO.HO) + 2HO = 2(2KO.C_2O_4) + \underbrace{C_{12}H_5.H_2N}_{\text{Phenylamin}} + H_4.$$ Fritzsche.

Digitized by Google

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin}} + (4\,KO.HO) = 2\,(2\,KO.C_2O_4)$$

$$+ \underbrace{C_{12}H_5.H_2N}_{\text{Phenylamin}} + H_2. \quad \text{Hofmann.}$$

Das Chinin, das Cinchonin und Strychnin liefern bei der Destillation Leucolin (Gerhardt). Die Umsetzung lässt sich nicht durch eine einfache Gleichung darstellen, zumal da Williams neuerdings gefunden hat, dass bei der Destillation des Cinchonins neben dem Leucolin auch noch Lepidin und ferner die Pyridinbasen bis zum Collidin hinauf gebildet werden.

Dasselbe gilt für die Umbildung des Piperins in Piperidin, $C_{10}H_{11}N$ (Wertheim, Cahours, Anderson), des Caffeïns in Methylamin (Rochleder, Wurtz) und des Morphins, Codeïns, Narcotins und verschiedener anderer Alkaloide in kaum hinreichend untersuchte Basen (Methylamin, Propylamin?)

Nicht minder verwickelt sind die durch schmelzendes Kalihydrat vermittelten Umbildungen des Horns und der sogenannten Proteinsubstanzen im Allgemeinen, in denen sich neben den mannigfaltigsten sauerstoffreichen Producten, Glycocin (Glycocoll) $C_4H_5NO_4$ (Mulder), Leucin $C_{12}H_{13}NO_4$ (Liebig) und Tyrosin $C_{18}H_{11}NO_6$ (Liebig) erzeugen.

Auch die Verbindungen der Aldehyde mit doppelt-schwefligsaurem Ammoniak liefern bei der Einwirkung von Alkalihydraten (Natron-Kalk) organische Basen. Die Verbindung des gewöhnlichen Aldehyds ($C_4H_4O_2$) liefert unter diesen Umständen Bimethylamin C_4H_7N (Petersen); die Verbindung des Oenanthyl-Aldehyds ($C_{14}H_{14}O_2$) Tricaproylamin $C_{36}H_{33}N$ (Gössmann und Petersen); die Verbindung des Cinnamyl-Aldehyds ($C_{18}H_8O_2$) Triphenylamin $C_{36}H_{15}N$ (Gössmann). Ein allgemeines Schema lässt sich für diese Umsetzungen nicht aufstellen, da, wie ein Blick auf die Formeln lehrt, zwischen den gebildeten Producten ein ganz anderes Verhältniss obwaltet, als zwischen den sie liefernden Mutterverbindungen.

Dagegen lässt sich die Bildungsweise der von Liebig entdeckten, aus den Destillationsproducten des Schwefelcyanammoniums entstehenden Basen ohne Schwierigkeit verfolgen. Durch trockene Destillation des Schwefelcyanammoniums erhielt Liebig einen amorphen Körper, das Melam, dessen Analyse zu der Formel $C_{12}H_9N_{11}$ führte. Diese Substanz liefert unter dem Einflusse der Alkalien drei höchst merkwürdige Basen, das Melamin, das Ammelin und das Ammelid. Es sind dies die drei ersten künstlichen Alkaloide, welche aus der Hand des Chemikers hervorgegangen sind.

Die Bildung dieser Verbindungen lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\underbrace{C_{12}H_9N_{11}}_{\text{Melam}} + 2\,HO = \underbrace{C_6H_6N_6}_{\text{Melamin}} + \underbrace{C_6H_5N_5O_2}_{\text{Ammelin.}} \quad \text{Liebig.}$$

$$\underbrace{C_{12}H_9N_{11}}_{\text{Melam}} + 4\,HO = 2\,\underbrace{C_6H_5N_5O_2}_{\text{Ammelin.}} + H_3N \quad \text{Liebig.}$$

$$\underbrace{C_{12}H_9N_{11}}_{\text{Melam}} + 8\,HO = 2\,\underbrace{C_6H_4N_4O_4}_{\text{Ammelid.}} + 3\,H_3N \quad \text{Gerhardt.}$$

Digitized by Google

Zu den durch die Einwirkung von Alkalien auf stickstoffhaltige Materien gebildeten Basen gehört endlich noch das Sarkosin, welches man aus dem Kreatin durch einfaches Kochen mit Barytwasser erhält:

$$\underbrace{C_8H_9N_3O_4}_{\text{Kreatin}} + 2HO + 2(BaO.HO) = 2BaO.C_2O_4 + 2H_3N$$

$$+ \underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Sarcosin.}} \quad \text{Liebig.}$$

Verglichen mit der Zahl der mittelst destructiver Destillation und Einwirkung von Alkalien erhaltener Basen, ist die Zahl der durch andere Oxydationsprocesse gebildeten basischen Producte verhältnissmässig klein.

Das Cotarnin und das Narcogenin sind Oxydationsproducte des Narcotins. Beide Basen bilden sich gleichzeitig mit einer stickstofffreien Säure, der Opiansäure. Das Cotarnin ist fast gleichzeitig von Wöhler und von Blyth, das Narcogenin von Letzterem entdeckt worden. Wöhler bediente sich als Oxydationsmittel einer Mischung von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure. Blyth wandte Platinchlorid an, dessen häufigerer Gebrauch interessante Resultate zu liefern verspricht:

$$\underbrace{C_{46}H_{25}NO_{14}}_{\text{Narcotin}} + 4O = \underbrace{C_{26}H_{13}NO_6}_{\text{Cotarnin}} + \underbrace{C_{20}H_{10}O_{10}}_{\text{Opiansäure}} + 2HO.$$

$$\underbrace{2C_{46}H_{25}NO_{14}}_{\text{Narcotin}} + 4O = \underbrace{2C_{36}H_{19}NO_{10}}_{\text{Narcogenin}} + \underbrace{C_{20}H_{10}O_{10}}_{\text{Opiansäure}} + 2HO.$$

Das Harmin existirt, nach Fritzsche, fertiggebildet neben dem Harmalin in dem Samen von *Peganum Harmala*, kann aber auch künstlich aus dem Harmalin dargestellt werden. Es wird durch Erhitzen des chromsauren Harmalins, sowie durch Erwärmen des salpetersauren Salzes mit einer Mischung von Alkohol und Chlorwasserstoffsäure erhalten. In beiden Fällen verdankt es seine Entstehung einem einfachen Oxydationsprocesse, in Folge dessen Wasser austritt:

$$\underbrace{C_{26}H_{14}N_2O_2}_{\text{Harmalin}} + 2O = \underbrace{C_{26}H_{12}N_2O_2}_{\text{Harmin}} + 2HO. \quad \text{Fritzsche.}$$

Das Kakotelin entsteht, nach Laurent, durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Brucin. Strecker stellt diese Reaction, in der sich ausserdem salpetrigsaures Methyl und Oxalsäure bilden, durch folgende Gleichung dar:

$$\underbrace{C_{46}H_{26}N_2O_8}_{\text{Brucin}} + 5(HO.NO_5) = \underbrace{C_{40}H_{22}(NO_4)_2N_2O_{10}}_{\text{Kakotelin}} + \underbrace{2HO,C_4O_6}_{\text{Oxalsäure}}$$

$$+ \underbrace{C_2H_3O.NO_3}_{\text{Salpetrigsaures Methyl}} + 2NO_2 + 4HO. \quad \text{Strecker.}$$

Die Bildung der Basen der Reihe $(C_nH_{n+3})N$ und verschiedener anderer Reihen aus den natürlichen Alkaloiden durch trockene Destillation oder durch die Einwirkung der schmelzenden Alkalihydrate ist bereits in dem Vorhergehenden erwähnt worden. Nicht selten scheint diese Umbildung leichter von Statten zu gehen, wenn man die natürlichen Alkaloide zuerst mit Salpetersäure oxydirt und auf den

Digitized by Google

Rückstand Kali einwirken lässt. Es entwickeln sich alsdann flüchtige Basen öfters schon durch Kochen mit Kalilauge. Anderson.

Das von Dessaignes neuerdings entdeckte Methyluramin entsteht neben Oxalsäure und Kohlensäure aus dem Kreatin durch Einwirkung von Quecksilberoxyd:

$$\underbrace{2(C_8H_9N_3O_4)}_{\text{Kreatin}} + 10\,O = \underbrace{2(C_4H_7N_3).C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsaures Methyluramin.}} + 2\,C_2O_4 + 2\,HO.$$ (Dessaignes).

Das Pellutein $C_{42}H_{21}NO_2$ (??) ist eine von Bödecker aus dem Pelosin erhaltene, bis jetzt nicht sehr scharf charakterisirte Base, sie scheint ebenfalls durch Oxydation zu entstehen, indessen lässt sich ihre Beziehung zu dem Pelosin $C_{36}H_{21}NO_6$ noch nicht in einer Gleichung darstellen.

Endlich muss hier die Bildung organischer Basen in mehrfachen Fäulniss- und Gährungsprocessen Erwähnung finden. Bei der Fäulniss von Weizenmehlteig wurde die Bildung von Trimethylamin, Aethylamin und Amylamin beobachtet (Sullivan). Erstere Base ist auch in gefaultem Harn (Dessaignes) und in der Häringslake (Wertheim, Hofmann, Winkles) gefunden worden. Gelegentlich seiner Arbeit über die Destillationsproducte der Bohnen erwähnt Stenhouse, dass auch bei der Fäulniss des Fleisches ein Theil — obwohl nur ein geringer — des Stickstoffs in der Form von organischen Basen austritt. In allen diesen Fällen verwandelt sich ein Theil der faulenden Materie in Säuren.

Noch hat man die Bildung organischer Basen unter mehrfachen Bedingungen beobachtet, welche sich kaum unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zusammenfassen lassen.

Das Glycocin, dessen Entstehung aus der Bromessigsäure durch Ammoniak und aus dem Leim durch Alkalien bereits oben erwähnt worden ist, kann auch durch Behandlung von Leim mit Schwefelsäure erhalten werden (Braconnot). Es bildet sich ferner durch die Spaltung der Hippursäure und der Cholsäure unter dem Einfluss von Säuren:

$$\underbrace{C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocin}}$$ Dessaignes.

$$\underbrace{C_{52}H_{43}NO_{12}}_{\text{Cholsäure}} + HO = \underbrace{C_{48}H_{38}O_8.HO}_{\text{Choloidinsäure}} + \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocin.}}$$ Strecker.

$$\underbrace{C_{52}H_{43}NO_{10}}_{\text{Hyoglycocholsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{48}H_{40}O_8}_{\text{Hyocholsäure}} + \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocin.}}$$ Strecker u. Gundlach.

Das Alanin verdankt seine Entstehung einem höchst merkwürdigen von Strecker entdeckten Processe, der für die Bildung organischer Basen von grosser Wichtigkeit zu werden verspricht. Es entsteht nämlich beim Zusammenbringen von Aldehyd mit Blausäure:

$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{HC_2N}_{\text{Blausäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Alanin.}}$$ Strecker.

Ebenso kann das dem Alanin homologe Leucin [1]) erhalten werden,

---

[1]) Die angebliche Erzeugung von Leucin durch Entschwefelung des Thialdins.

Digitized by Google

wenn man dem Aldehyd der Essigsäure den Aldehyd der Valeriansäure substituirt.

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_2}_{\text{Valeraldehyd}} + \underbrace{HC_2N}_{\text{Blausäure}} + 2HO = \underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin}} \quad \text{Limpricht.}$$

Die Aldehyde haben noch auf einem anderen von Liebig und Wöhler entdeckten Wege Basen geliefert. Ihre Verbindungen mit Ammoniak verwandeln sich unter dem Einfluss des Schwefelwasserstoffs und des Selenwasserstoffs in eine Reihe äusserst interessanter schwefel- und selenhaltiger Basen, von denen das aus dem Aldehyd der Essigsäure entstehende Thialdin und Selenaldin die bekanntesten sind:

$$\underbrace{3\,C_4H_7NO_2}_{\text{Aldehyd-Ammoniak}} + 6HS = \underbrace{C_{12}H_{13}NS_4}_{\text{Thialdin}} + 6HO + 2H_4NS$$

$$\underbrace{3\,C_4H_7NO_2}_{\text{Aldehyd-Ammoniak}} + 6HSe = \underbrace{C_{12}H_{13}NSe_4}_{\text{Selenaldin}} + 6HO + 2H_4NSe$$

Liebig u. Wöhler.

$$\underbrace{3\,C_{10}H_{13}NO_2}_{\text{Valeraldehyd-Ammoniak}} + 6HS = \underbrace{C_{30}H_{31}NS_4}_{\text{Valerothialdin}} + 6HO + 2H_4NS. \quad \text{Beisenhirz u. Parkinson.}$$

Als Beispiele von Bildungen organischer Basen, welche bis jetzt ganz vereinzelt dastehen, muss noch der Entstehung des von Kolbe und Frankland entdeckten Cyanäthins, des von Strecker beschriebenen Acediamins und einer merkwürdigen Base, des Cyanolins, Erwähnung geschehen, welche letztere von Cloëz beobachtet worden ist.

Das Cyanäthin wurde in geringer Menge bei der Einwirkung des Kaliums auf das Cyanäthyl erhalten. Es entsteht offenbar durch einfache Polymerisation dieses Körpers:

$$3\,(C_4H_5 . C_2N) = C_{18}H_{15}N_3. \quad \text{Kolbe u. Frankland.}$$

Die wahrscheinliche Constitution dieser Base ist schon oben unter dem Abschnitt Triaminbasen angedeutet worden.

Das Acediamin bildet sich neben anderen Producten durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure bei höherer Temperatur auf das Acetamid. 2 Aeq. Acetamid enthalten die Elemente von 1 Aeq. Acediamin und 1 Aeq. Essigsäurehydrat:

$$\underbrace{2\,C_4H_5NO_2}_{\text{Acetamid}} = \underbrace{C_4H_6N_2}_{\text{Acediamin}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}} \quad \text{Strecker.}$$

Es vollenden sich gleichzeitig noch andere Reactionen.

Das mit dem gewöhnlichen Cyansäure-Aethyl isomere Cyanolin ist bei der Einwirkung des Chlorcyans auf Kaliäthylat erhalten worden:

$$\underbrace{C_4H_5KO_2}_{\text{Kaliäthylat}} + \underbrace{C_2NCl}_{\text{Chlorcyan}} = KCl + \underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Cyanolin.}} \quad \text{Cloëz.}$$

Die beiden letztgenannten Reactionen sind erst in allerletzter Zeit aufgefunden worden und versprechen eine reiche Ausbeute interessanter Producte.

Noch mag zum Schluss der Bildung der zahlreichen Basen gedacht

---

$C_{12}H_{13}NS_4$, ist durch neuere Versuche widerlegt worden (Hofmann). Das Thialdin verwandelt sich hierbei in Ammoniak, Aldehyd und Essigsäure.

Digitized by Google

werden, welche man durch die Substitution von Chlor, Brom, Jod und Untersalpetersäure an die Stelle von Wasserstoff theils aus natürlichen, theils aus künstlichen Basen hervorgebracht hat. Diese Verbindungen, welche im Vorhergehenden bereits bei den Basen, aus denen sie entstehen, aufgeführt worden sind, werden theils direct, theils indirect erhalten.

Die ersten hierher gehörigen Basen, mit denen die Chemiker bekannt wurden, sind die salzreichen Substitutionsbasen, welche aus dem Anilin entstehen. Bei der directen Einwirkung des Chlors und Broms auf Anilin substituiren sich in heftiger Reaction alsbald 3 Aeq. Chlor oder Brom für Wasserstoff, indem sich Trichloranilin und Tribromanilin, in denen der basische Charakter des Anilins verschwunden ist, bilden. Chlor- und Bichloranilin, Brom- und Bibromanilin lassen sich aber erzeugen, indem man Chlorisatin und Bichlorisatin, Bromisatin und Bibromisatin mit Kalihydrat destillirt:

$$\underbrace{C_{16}(H_4\,Cl)NO_4}_{\text{Chlorisatin}} + 4(KO, HO) = 2(2KO, C_2O_4) + \underbrace{C_{12}(H_4\,Cl).H_2N}_{\text{Chlorphenylamin}} + H_2 \quad \text{Hofmann.}$$

Auf diese Weise ist die folgende Reihe erhalten worden:

Phenylamin	$C_{12}H_7N$	Hofmann.
Chlorphenylamin . .	$C_{12}(H_6\,Cl)N$	Hofmann.
Bichlorphenylamin .	$C_{12}(H_5\,Cl_2)N$	Hofmann.
Trichlorphenylamin .	$C_{12}(H_4\,Cl_3)N$	Hofmann.
Bromphenylamin . .	$C_{12}(H_6\,Br)N$	Hofmann.
Bibromphenylamin .	$C_{12}(H_5\,Br_2)N$	Hofmann.
Tribromphenylamin .	$C_{12}(H_4\,Br_3)N$.	Fritzsche.

Später sind eine ganze Reihe ähnlicher chlorirter und bromirter Basen aus dem Cinchonin (Laurent), aus dem Codeïn, Brucin, Strychnin (Anderson), und aus dem Melanilin (Hofmann) erhalten worden.

Wahre basische Jod-Substitute kennt man gegenwärtig nur zwei, nämlich das Jodphenylamin und das Bijodomelanilin:

Jodphenylamin	$C_{12}(H_6\,I)N$	Hofmann.
Bijodomelanilin	$C_{26}(H_{11}\,I_2)N_3$	Hofmann.

Beide entstehen durch directe Einwirkung des Jods auf Phenylamin und auf Melanilin. Ausser den genannten sind noch einige andere Jodderivate organischer Basen bekannt; es sind dies aber keine Substitutionsproducte, indem sie ganz einfach durch Nebeneinanderlagerung der Basen und verschiedener Jodäquivalente entstehen.

Codeïn	$C_{36}H_{21}NO_6$	Anderson.
Trijodcodeïn	$C_{36}H_{21}NO_6.I_3$	Anderson.

Auch Nitrobasen sind bereits vielfach bekannt. Die erste Nitrobase das Nitrophenylamin wurde, wie bereits oben bemerkt, durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Binitrobenzol erhalten:

$$\underbrace{C_{12}H_4(NO_4)_2}_{\text{Binitrobenzol}} + 6HS = \underbrace{C_{12}(H_4,NO_4),H_2N}_{\text{Nitrophenylamin}} + 4HO + 6S.$$

Muspratt u. Hofmann.

Ein Körper von gleicher Zusammensetzung, aber etwas abwei-

chenden Eigenschaften, bildet sich bei der Zersetzung des Pyrotartronitranils (Nitrophenyl-Pyrotartrimids):

$$\underbrace{C_{22}H_{10}N_2O_8}_{\text{Pyrotartronitranil}} + 2(KO.HO) = \underbrace{2KO.C_{10}H_6O_6}_{\text{Pyroweinsaures Kali}} + C_{12}(H_4.NO_4)H_2N. \quad \text{Arppe.}$$

Die Verschiedenheit der Eigenschaften dieser beiden Verbindungen ist bis jetzt nicht befriedigend erklärt.

Fast alle bis jetzt bekannte Nitrobasen sind auf indirectem Wege erhalten worden: das Nitrotolylamin, das Nitrocumylamin, das Nitranisidin und Binitranisidin durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Binitrotoluol, Binitrocumol, Binitro- und Trinitro-Anisol (Cahours); das Nitromesylamin aus Binitromesitylen (Maule); das Trinitramarin aus Trinitrohydrobenzamid (Bertagnini).

Indessen lassen sich die Nitroverbindungen einiger natürlichen Alkaloide direct durch vorsichtige Einwirkung von Salpetersäure darstellen. Auf diese Weise sind das Nitrocodeïn (Anderson), das Nitrostrychnin (Abel und Nicholson), und das Nitropapaverin (G. Merck) gewonnen worden.

Schliesslich sind hier noch die durch die directe Einwirkung des Cyangases auf organische Basen entstehenden basischen Derivate zu erwähnen. Diese von Hofmann entdeckten Verbindungen entstehen durch directe Vereinigung der Basen mit den Elementen des Cyans:

$$\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Phenylamin}} + C_2N = \underbrace{C_{14}H_7N_2}_{\text{Cyanphenylamin}}$$

$$\underbrace{C_{14}H_9N}_{\text{Tolylamin}} + C_2N = \underbrace{C_{16}H_9N_2}_{\text{Cyantolylamin}}$$

$$\underbrace{C_{18}H_{13}N}_{\text{Cumylamin}} + C_2N = \underbrace{C_{20}H_{13}N_2}_{\text{Cyancumylamin}}$$

$$\underbrace{C_{26}H_{13}N_3}_{\text{Melanilin}} + 2C_2N = \underbrace{C_{30}H_{13}N_5}_{\text{Bicyanmelanilin}}$$

(Hofmann.)

$$\underbrace{C_{36}H_{21}NO_6}_{\text{Codeïn}} + 2C_2N = \underbrace{C_{40}H_{21}N_3O_6}_{\text{Bicyancodeïn}} \quad \text{Anderson.}$$

Die Constitution dieser Verbindungen ist zweifelhaft. Zu bemerken ist, dass das Cyan in diesen Körpern dem Einflusse der Alkalien widersteht, während es unter der Einwirkung der Säuren in der Form von Ammoniak und Oxalsäure austritt, welche letztere sich in der Regel mit der reproducirten Base zu amidartigen Verbindungen vereinigt.

Im Vorhergehenden ist bereits erwähnt worden, dass die Aldehyde im Stande sind, Cyanwasserstoffsäure zu assimiliren und in basische Verbindungen überzugehen. In ähnlicher Weise hat man gefunden, dass einige Basen unter Aufnahme von Cyanwasserstoffsäure sich in neue Basen verwandeln, welche den oben erwähnten, durch Aufnahme der Elemente des Cyans gebildeten, nahe zu stehen scheinen. Hierher gehören das Hydrocyanharmalin und das Hydrocyannitroharmalin

$$\left.\begin{array}{l}\underbrace{C_{26}H_{14}N_2O_2}_{\text{Harmalin}} + HC_2N = \underbrace{C_{28}H_{15}N_3O_2}_{\text{Hydrocyanharmalin}} \\ \underbrace{C_{26}(H_{13}.NO_4)N_2O_2}_{\text{Nitroharmalin}} + HC_2N = \underbrace{C_{28}(H_{14}.NO_4)N_3O_2}_{\text{Hydrocyannitroharmalin.}}\end{array}\right\} \text{Fritzsche.}$$

Untersuchungsweise der organischen Basen.

Die Elementar-Analyse dieser Körper bietet keine Schwierigkeiten. Die Kohlenstoffbestimmung erheischt wegen des beträchtlichen Stickstoffgehaltes stets eine ansehnliche Lage frisch reducirter Kupferdrehspähne. Was die Stickstoffbestimmung anlangt, so verdient bemerkt zu werden, dass sie nicht immer nach dem Verfahren von Varrentrapp und Will ausgeführt werden kann, selbst wenn man es nicht mit Nitrobasen zu thun hat. Viele Basen besonders die flüchtigen sauerstofffreien entstehen, wie in dem vorhergehenden Abschnitt gezeigt worden ist, durch die Einwirkung der Alkalihydrate bei hoher Temperatur auf die complicirteren, namentlich auf die natürlich vorkommenden Alkaloïde. Bei dem Glühen solcher Verbindungen mit Natron-Kalk entwickelt sich daher oft nur ein Theil des Stickstoffs als Ammoniak, während andere flüchtige Basen nebenbei gebildet werden. Das Phenylamin z. B. zerlegt sich nur unvollkommen, selbst wenn man es über eine mehrere Fuss lange Schicht glühenden Natron-Kalks treibt. In vielen Fällen lässt sich aber, trotz dieses Uebelstandes, der Stickstoff dennoch nach Varrentrapp und Will's Methode bestimmen, wenn man die chlorwasserstoffsaure Lösung des beim Glühen mit Natron-Kalk gebildeten Ammoniaks und der es begleitenden Basen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, und den mit Platinchlorid digerirten Rückstand mit Aether, dem etwas absoluter Alkohol beigemischt ist, auswäscht. Man erhält auf diese Weise ein Gemenge von Platin-Salmiak mit den Platinsalzen der vorhandenen übrigen Basen, und da letztere fast immer, wie der Platin-Salmiak, Platin und Stickstoff im Verhältniss gleicher Aequivalente enthalten, so braucht man das Gemenge nur zu glühen, und aus dem rückständigen Platin den Stickstoff auf die gewöhnliche Weise zu berechnen. Die Zuverlässigkeit dieser Methode ist natürlich von dem Grade der Unlöslichkeit des Platinsalzes in Aether-Weingeist abhängig. Bei der Analyse der Phenylaminverbindungen erhält man genaue Resultate, wenn man, statt des gewöhnlichen Aether-Weingeistes, absoluten Aether anwendet, dem ein Paar Tropfen absoluten Alkohols zugesetzt worden sind (Hofmann). Im Allgemeinen ist aber doch in solchen Fällen die Stickstoffbestimmung nach der Dumas'schen Methode vorzuziehen.

Zur Aequivalentbestimmung der organischen Basen kann jedes scharf charakterisirte Salz dienen, dessen Säure mit Sicherheit und Leichtigkeit bestimmt werden kann. Die Salze der Chlorwasserstoffsäure, der Brom-, Jod- und selbst der Rhodanwasserstoffsäure, sowie der Schwefelsäure und Oxalsäure sind hierzu in Anwendung gekommen. Diese Methoden sind aber nicht selten unsicher, weil man oft schwer über den Neutralitätszustand eines Salzes zu klarer Entscheidung gelangt, indem viele ja die Mehrzahl der Salze der organischen Basen, welche ihrer Constitution nach als neutrale Verbindungen betrachtet werden müssen, sauer reagiren.

Digitized by Google

Unter diesen Umständen geben die im Eingang dieses Artikels erwähnten Doppelverbindungen, welche die chlorwasserstoffsauren Salze der organischen Basen mit Platinchlorid bilden, ein vortreffliches Mittel zur Bestimmung des Aequivalentes ab. Diese Verbindungen hinterlassen nach dem Glühen metallisches Platin, aus dessen Menge sich leicht das Aequivalent des Doppelsalzes berechnen lässt. Wird hiervon das Aequivalent der Chlorwasserstoffsäure und des Platinchlorids abgezogen, so erhält man das Aequivalent der organischen Base, d. h. die Summe der Aequivalente ihrer Bestandtheile. Es hinterliessen z. B. 0,748 Grm. Strychnin-Platinchlorid 0,1365 Grm. Platin. Wenn man hieraus berechnet, in wieviel Doppelsalz 1 Aeq. = 98,7 Platin enthalten ist, so gelangt man zu der Zahl 540,78, welche das Gewicht von 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure-Strychnin-Platinchlorid ausdrückt. Zieht man von dieser Zahl ab die Summe der Aequivalente der Chlorwasserstoffsäure und des Platinchlorids 36,5 + 169,7 = 206,2, so erhält man die Zahl 334,58 und damit das Gewicht von 1 Aeq. Strychnin (Liebig).

Die Verbindungen der chlorwasserstoffsauren Salze der organischen Basen mit Goldchlorid eignen sich ebenfalls vortrefflich zur Aequivalentbestimmung. Manche dieser Verbindungen lassen sich aus Aether umkrystallisiren und können somit in hohem Grade rein erhalten werden. Die Analyse der Goldverbindungen ist besonders zu empfehlen, wenn die zu untersuchende Base mit kleinen Mengen Ammoniak verunreinigt ist, ein Fall, der nicht selten vorkommt. Das lösliche Chlorammonium-Goldchlorid lässt sich mit Leichtigkeit von dem in der Regel schwerlöslichen Goldsalze der organischen Base entweder durch Waschen oder durch Umkrystallisiren des Salzes entfernen (Hofmann). Seltener sind Palladiumverbindungen, Kadmium- und Quecksilbersalze zur Aequivalentbestimmung benutzt worden.

Unter den Mitteln, welche dem Chemiker zu Gebote stehen, um über die Constitution einer Base Aufschluss zu erhalten, verdient besonders die Behandlung der in Frage stehenden Verbindung mit Jodmethyl, oder mit Jodäthyl, oder mit den entsprechenden Bromverbindungen hervorgehoben zu werden. Indem man durch geeignete Behandlung der Base mit diesen Agentien feststellt, wie viele Aequivalente Methyl oder Aethyl sie zu fixiren vermag, erhält man sogleich einen sicheren Anhaltspunkt für die Beurtheilung des Substitutionsgrades der Base; man entscheidet, ob die Base eine primäre, eine secundäre oder tertiäre Aminbase ist. Eine primäre Aminbase wird unter diesen Umständen 3 Aeq. Aethyl, eine secundäre 2 Aeq., eine tertiäre 1 Aeq. fixiren, eine dem Ammoniumoxydhydrat entsprechende Base verändert sich unter dem Einfluss dieser Agentien nicht mehr (Hofmann).

Diese Methode hat bereits wichtige Aufschlüsse über die Stellung verschiedener Basen geliefert; die auf den vorstehenden Blättern versuchte Gruppirung der organischen Basen ist in der That vorzugsweise durch das Verhalten der Basen gegen die Jodüre und Bromüre der Alkoholradicale begründet.

Unter den basischen Verbindungen, welche in der Häringslake vorkommen, findet sich eine, deren Analyse Wertheim zu der Formel C_6H_9N leitete. Wertheim, ganz naturgemäss, betrachtete diese Verbindung als die dem damals noch unbekannten Propyl-Alkohol zugehörige primäre Aminbase, als Propylamin:

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix} C_6H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = C_6H_9N.$$

Bei der Behandlung mit Jodmethyl zeigte es sich aber, dass die gedachte Verbindung nur 1 Aeq. Methyl zu fixiren im Stande ist, dass sie hierdurch alsbald in eine dem Ammoniumoxydhydrat entsprechende Base übergeführt wird. Aus diesem Verhalten ergab sich ganz unzweideutig, dass die Wertheim'sche Base nichts anderes als Trimethylamin,

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N = C_6H_9N,$$

ist, in jeder Beziehung identisch mit der durch directe Einwirkung des Jodmethyls auf Ammoniak erhaltenen Base (Winkles).

Ebenso hat man durch ähnliches Verfahren ermittelt, dass die von Gössmann durch Einwirkung des Natron-Kalks auf die Verbindung des schwefligsauren Ammoniaks mit Aldehyd dargestellte, von ihm anfangs für Aethylamin gehaltene Base nichts anderes als Bimethylamin ist (Petersen):

$$C_4H_7N = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Das Verhalten zum Jodäthyl charakterisirt das Anilin und die ihm homologen Basen als primäre Aminbasen, das Leucolin als tertiäre Aminbase (Hofmann). Die Basen der Pyridinreihe wurden auf dieselbe Weise als tertiäre Aminbasen erkannt (Anderson), zu derselben Gruppe gehören nach neuesten Versuchen die Thialdine (Hofmann) und das Furfurin (Davidson).

Auch auf die natürlichen Basen ausgedehnt, hat diese Untersuchungsmethode bereits Früchte getragen. Das Coniin hat sich als secundäre, das Nicotin als tertiäre Aminbase erwiesen (Planta-Reichenau u. Kekulé).

Codeïn und Morphin sind tertiäre Aminbasen (How), Chinin (Strecker), Cinchonin, Chinidin (Stahlschmidt), Brucin (Gunning) und Strychnin (How) sind entweder tertiäre Aminbasen oder tertiäre Diaminbasen. Alle diese Alkaloide verbinden sich direct mit 1 Aeq. Jodmethyl oder Jodäthyl zu Salzen, welche bei der Behandlung mit Silberoxyd dem Ammoniumoxydhydrat entsprechende Basen liefern.

Die Einwirkung der Jodüre und Bromüre der Alkoholradicale auf die Basen giebt, wie man sieht, die sicherste Auskunft über den Grad der Substitution einer gegebenen Verbindung, allein sie lässt uns in Zweifel über die Natur der substituirenden Moleküle. Die Analyse und Aequivalentbestimmung des Coniins hatten die Formel $C_{16}H_{15}N$ festgestellt. Durch Behandlung mit Jodäthyl wurde nachgewiesen, dass die Base noch 2 Aeq. Aethyl fixirt, um in eine dem Ammoniumoxydhydrat entsprechende Verbindung überzugehen. Dieser Versuch zeigt, dass die Constitution des Coniins durch die Formel $\left.\begin{matrix} (C_{16}H_{14})'' \\ H \end{matrix}\right. N$ ausgedrückt ist. Allein er giebt uns keinen Aufschluss über die Natur der substituirenden Moleküle. Die beiden vertretenen Wasserstoffäquivalente können durch ein zweiatomiges Molekül $C_{16}H_{14}$ oder durch

Digitized by Google

zwei einatomige Radicale C_8H_7 oder allgemein durch zwei einatomige Radicale C_mH_n und $C_{16-m}H_{14-n}$, ersetzt sein.

Man hat viele Versuche gemacht, die Radicale aus den organischen Basen in irgend wie erkennbarer Form zu eliminiren. Dies gelingt theilweise wenigstens bei den Basen, welche dem Ammoniumoxydhydrat entsprechen, ohne Schwierigkeit. Das Tetramethylammoniumoxydhydrat spaltet sich bei der Destillation in Trimethylamin und Methylalkohol, das Teträthyl- und das Tetramylammoniumoxydhydrat liefern unter denselben Umständen neben Triäthylamin und Triamylamin, Aethylen und Amylen:

$$\underbrace{(C_2H_3)_4NO.HO}_{\text{Tetramethylammonium-oxydhydrat}} = \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Methyl-alkohol}} + \underbrace{(C_2H_3)_3N}_{\text{Trimethyl-amin}}$$

$$\underbrace{(C_4H_5)_4NO.HO}_{\text{Teträthylammonium-oxydhydrat}} = \underbrace{C_4H_4}_{\text{Aethylen}} + 2HO + \underbrace{(C_4H_5)_3N}_{\text{Triäthyl-amin}}$$

$$\underbrace{(C_{10}H_{11})_4NO.HO}_{\text{Tetramylammonium-oxydhydrat}} = \underbrace{C_{10}H_{10}}_{\text{Amylen}} + 2HO + \underbrace{(C_{10}H_{11})_3N}_{\text{Triamyl-amin.}}$$

(Hofmann.)

Dagegen haben die Versuche zur Reproducirung der Radicale aus den Aminbasen bis jetzt nur wenig Erfolg gehabt. Die einzige Reaction, welche hier erwähnt zu werden verdient, aber bis jetzt nur geringe Resultate geliefert hat, ist die von Piria für die zur Reproduction der Säuren aus den neutralen Amiden vorgeschlagene Behandlung mit salpetriger Säure. Damit behandelt, liefert das Phenylamin Phenylalkohol und Stickstoff:

$$\underbrace{C_{12}H_5.H_2N}_{\text{Phenylamin}} + NO_3 = \underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylalkohol}} + N_2 + HO.$$

In diesem Process erhält man aber keinesweges die von der Theorie angedeutete Menge Phenylalkohol; eine grosse Menge verwandelt sich unter fortschreitender Einwirkung der salpetrigen Säure in Nitrophenyl-Alkohol und harzige Producte. Ebenso liefert das Tolylamin fast nur Nitrocressyl-Alkohol; Aethylamin und Amylamin verwandeln sich in salpeterigsaures Aethyl und Amyl. In allen diesen Reactionen entstehen gleichzeitig noch andere Producte (Hofmann).

Neuerdings hat es sich gezeigt, dass diese Processe eines weiteren Studiums bedürfen. Es müssen offenbar verschiedene Phasen unterschieden werden. In der ersten scheint sich die Base unter dem Einflusse der Säure und unter Mitwirkung der Elemente des Wassers einfach in Alkohol und Ammoniak umzusetzen, welches letztere erst in der zweiten Phase durch die salpetrige Säure zerstört wird. So liefert das Phenylamin in dem ersteren Stadium des Processes eine nachweisbare Menge Ammoniak. Das Aethylanilin auf dieselbe Weise behandelt, liefert im Anfang der Reaction Aethylamin (Matthiesen). Dieser Gegenstand bedarf weiterer Untersuchungen.

Eine gute Methode aufzufinden, um die substituirenden Moleküle aus den Basen zu eliminiren, ist die Aufgabe unserer Zeit. Mit einem solchen Mittel zu seiner Verfügung, wird es dem Chemiker nicht

Digitized by Google

schwer fallen, selbst die complicirtesten Pflanzenalkaloide in ihre Composanten zu zerlegen. Die Construction dieser Verbindungen, welche noch immer in Dunkel gehüllt ist, wird alsdann klar und durchsichtig werden, wie die Constitution der Methyl- und Aethylbasen, und ihre künstliche Darstellung kann dann nicht lange mehr auf sich warten lassen.

Anhang.

Phosphor-, Arsen- und Antimon-Basen.

An die oben abgehandelten stickstoffhaltigen basischen Verbindungen schliessen sich naturgemäss eine Reihe von Körpern an, die Phosphor, Arsen und Antimon an der Stelle des Stickstoffs enthalten und in ihrer Constitution sowohl, als in ihrem chemischen Verhalten überhaupt die grösste Aehnlichkeit mit den analogen Stickstoffverbindungen zeigen.

So wie man sämmtliche genauer gekannte Verbindungen der vorhergehenden Classe ihrer Zusammensetzung nach von dem Ammoniak oder dem Ammoniumoxydhydrat ableiten kann, so lassen sich auch die hier zu erwähnenden Verbindungen auf die dem Ammoniak entsprechenden Hydrüre des Phosphors, Arsens und Antimons und die hypothetischen Analoga des Ammoniums zurückführen. Man kann demnach für diese Classe von Verbindungen folgende allgemeine Formeln aufstellen:

$$\left.\begin{matrix}A\\B\\C\end{matrix}\right\} P \text{ entsprechend dem Phosphorwasserstoff} = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} P$$

$$\left.\begin{matrix}A\\B\\C\end{matrix}\right\} As \text{ entsprechend dem Arsenwasserstoff} = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} As$$

$$\left.\begin{matrix}A\\B\\C\end{matrix}\right\} Sb \text{ entsprechend dem Antimonwasserstoff} = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} Sb.$$

Dem Typus Ammoniumoxydhydrat entsprechend:

$$\left.\begin{matrix}P.A, B, C, D\\H\end{matrix}\right\} O_2, \quad \left.\begin{matrix}As.A, B, C, D\\H\end{matrix}\right\} O_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}Sb.A, B, C, D\\H\end{matrix}\right\} O_2.$$

Vergleicht man die den Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen zu Grunde gelegten Primärverbindungen mit der entsprechenden Stickstoffverbindung, mit dem Ammoniak, so lässt sich nur beim Phosphorwasserstoff, welcher Verbindungen mit Jodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und einigen Chloriden eingeht, Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens wahrnehmen, während Ammoniak mit Arsen- oder Antimonwasserstoff, ausser der correspondirenden Zusammensetzung, fast nichts gemein hat.

Dieser Mangel an Aehnlichkeit verschwindet aber in den Derivaten, welche als aus diesen Hydrüren durch Substitution von Alkoholradicalen für den Wasserstoff hervorgegangen betrachtet werden können, und die merkwürdige Thatsache, dass durch Einführung von Alkoholradicalen in den Typus Ammoniak die Basicität gesteigert wird, und dass sogar die Construction von beständigen Verbindungen nach der Form Ammoniumoxydhydrat gelingt, welches letztere für sich noch

Digitized by Google

nicht isolirbar ist, findet auch in der Phosphor-, Arsen- und Antimonreihe ihre Bethätigung.

Die kaum entwickelten basischen Eigenschaften des Phosphorwasserstoffs werden durch die Substitution des Methyls oder Aethyls für den Wasserstoff in der Weise potenzirt, dass wir Verbindungen erhalten, die mit Ausnahme der Reaction auf Lackmuspapier, alle charakteristischen Eigenschaften einer starken Base besitzen, welche sich besonders in der Bildung wohl charakterisirter Salze und Platindoppelsalze kund geben.

Die von dem Arsen- und Antimonwasserstoff abgeleiteten trimethylirten und triäthylirten Derivate, welche der Constitution und Bildung nach den entsprechenden Phosphorverbindungen durchaus ähnlich sind, weichen in ihrem chemischen Verhalten von letzteren mehrfach ab, insofern es bis jetzt noch nicht gelungen ist, die den Ammoniaksalzen entsprechenden Verbindungen derselben darzustellen.

Bei einem weiteren Vergleich der Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- und Antimonbasen finden wir, dass von den Stickstoffverbindungen aufwärts steigend, sich eine Zunahme des elektropositiven Charakters geltend macht, der in dem Triäthylstibin seine grösste Intensität erreicht. Während z. B. das Trimethylamin und Triäthylamin unfähig sind, sich mit Sauerstoff, Chlor oder Jod direct zu vereinigen, finden wir bei den entsprechenden Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen eine so grosse Affinität für diese Elemente entwickelt, dass die Vereinigung schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil sogar unter explosionartiger Licht- und Wärmeentwickelung vor sich geht. Diese letztere Eigenschaft mag als eine der wichtigsten Unterscheidungsmerkmale für die Stickstoffbasen einerseits und die Phosphor-, Arsen- und Antimonbasen andererseits angesehen werden, und dürfte wohl der Hauptgrund sein, dass die beiden letzteren directe Verbindungen mit Säuren nicht eingehen, sondern dieselben unter Assimilation des elektronegativen Elements zersetzen.

Die Phosphorbasen haben, wie bereits erwähnt, die Fähigkeit, sich mit den Säuren direct zu Salzen zu verbinden, und es bilden dieselben daher ihrem chemischen Verhalten nach den Uebergang von den Stickstoffbasen zu den Arsen- und Antimonbasen.

Noch mehr verschwinden die Verschiedenheiten in den Verbindungen, welche dem Typus Ammoniumoxydhydrat entsprechen; hier lässt sich in der That die Analogie der Basen selbst sowohl, als auch ihrer Salze nach fast allen Richtungen verfolgen, und es muss überraschen, so unähnliche Körper wie Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon in Verbindungen fungiren zu sehen, welche sich ihren chemischen Eigenschaften nach kaum von einander unterscheiden lassen [1]).

---

[1]) Unter dem Einfluss der Wärme beobachtet man indessen eine auffallende Verschiedenheit zwischen den Ammonium- und Phosphoniumverbindungen. Teträthylammoniumoxydhydrat verwandelt sich bei der Destillation in Triäthylamin und Aethylen, während Teträthylphosphoniumoxydhydrat, Triäthylphosphinoxyd und Aethylwasserstoff liefert:

$$\underbrace{N(C_4H_5)_4\,O.HO}_{\text{Teträthylammoniumoxydhydrat}} = \underbrace{(C_4H_5)_3\,N}_{\text{Triäthylamin}} + \underbrace{C_4H_4}_{\text{Aethylen}} + 2HO$$

$$\underbrace{P(C_4H_5)_4\,O.HO}_{\text{Teträthylphosphoniumoxydhydrat}} = \underbrace{(C_4H_5)_3\,PO_2}_{\text{Triäthylphosphinoxyd}} + \underbrace{C_4H_5H}_{\text{Aethylwasserstoff.}}$$

Digitized by Google

Von den Phosphor-, Arsen- und Antimonbasen kennt man bis jetzt dem Typus Ammoniak angehörend nur solche, die der Classe der tertiären Aminbasen entsprechen; die den primären und secundären Aminbasen correspondirenden Körper hat man bis jetzt noch nicht dargestellt.

Ausführlicher untersucht sind bis jetzt folgende:

Phosphorreihe

den tertiären Aminbasen entsprechend:

Trimethylphosphin . .	C_6H_9P	=	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}P.$	P. Thénard, Hofmann u. Cahours.
Triäthylphosphin . . .	$C_{12}H_{15}P$	=	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}P.$	Hofmann u. Cahours.

Dem Ammoniumoxydhydrat entsprechend [1]):

Tetramethylphosphoniumoxydhydrat . .	$C_8H_{13}PO_2$	=	$\left.\begin{matrix}P.(C_2H_3)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2.$	*H.* u. *C*
Trimethyläthylphosphoniumoxydhydrat . .	$C_{10}H_{15}PO_2$	=	$\left.\begin{matrix}P.(C_2H_3)_3.C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2.$	*H.* u. *C*
Trimethylamylphosphoniumoxydhydrat . .	$C_{16}H_{21}PO_2$	=	$\left.\begin{matrix}P.(C_2H_3)_3.C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2.$	*H.* u. *C*
Teträthylphosphoniumoxydhydrat	$C_{16}H_{21}PO_2$	=	$\left.\begin{matrix}P.(C_4H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2.$	*H.* u. *C*
Methyltriäthylphosphoniumoxydhydrat . .	$C_{14}H_{19}PO_2$	=	$\left.\begin{matrix}P.C_2H_3.(C_4H_5)_3\\H\end{matrix}\right\}O_2.$	*H.* u. *C*
Triäthylamylphosphoniumoxydhydrat . .	$C_{22}H_{27}PO_2$	=	$\left.\begin{matrix}P.(C_4H_5)_3.C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2.$	*H.* u. *C*
Triäthylbromäthylenphosphoniumoxydhydrat	$C_{16}H_{20}BrPO_2$	=	$\left.\begin{matrix}P.(C_4H_5)_3.(C_4H_4Br)'\\H\end{matrix}\right\}O_2.$	*H.*
Triäthylvinylphosphoniumoxydhydrat . .	$C_{16}H_{19}PO_2$	=	$\left.\begin{matrix}P.(C_4H_5)_3.C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2.$	*H.*

Arsenreihe

den tertiären Aminbasen entsprechend:

Triäthylarsin . . . . (Arsentriäthyl.)	$C_{12}H_{15}As$	=	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}As.$	Landolt, Cahours u. Riche.

Dem Ammoniumoxydhydrat entsprechend:

Tetramethylarsoniumoxydhydrat . . . . (Arsenmethyliumoxydhydrat.)	$C_8H_{13}AsO_2$	=	$\left.\begin{matrix}As.(C_2H_3)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2.$	*C.* u. *R.*

[1]) Abkürzungen der Namen der Beobachter: *B.* Berle; *C.* Cahours; *H.* Hofmann; *L.* Landolt; *R.* Riche.

Digitized by Google

etrāthylarsoniumoxydhydrat . . . . $C_{16}H_{21}AsO_2$ = (Arsenäthyliumoxydhydrat.)	$\left.\begin{matrix}As.(C_4H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2.$	L., C. u. R.
imethylbiäthylarsoniumoxydhydrat . . $C_{12}H_{17}AsO_2$ = (Arsenmethyläthyliumoxydhydrat.)	$\left.\begin{matrix}As.(C_2H_3)_2.(C_4H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.$	C. u. R.
imethylbiamylarsoniumoxydhydrat . . $C_{24}H_{29}AsO_2$ = (Arsenmethylamyliumoxydhydrat.)	$\left.\begin{matrix}As.(C_2H_3)_2.(C_{10}H_{11})_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.$	C. u. R.

Antimonreihe

den tertiären Aminbasen entsprechend:

rimethylstibin . . . C_6H_9Sb (Stibtrimethyl.)	$= \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}Sb.$	Landolt.
riäthylstibin . . . . $C_{12}H_{15}Sb$ (Stibtriäthyl.)	$= \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}Sb.$	Löwig u. Schweitzer.

Dem Ammonium entsprechend:

etramethylstiboniumoxydhydrat . . . . $C_8H_{13}SbO_2$ = (Stibmethyliumoxydhydrat.)	$\left.\begin{matrix}Sb.(C_2H_3)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2.$	L.
'eträthylstiboniumoxydhydrat . . . . $C_{16}H_{21}SbO_2$ = (Stibäthyliumoxydhydrat.)	$\left.\begin{matrix}Sb.(C_4H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2.$	L.
'etramylstiboniumoxydhydrat . . . . $C_{40}H_{45}SbO_2$ = (Stibamyliumoxydhydrat.)	$\left.\begin{matrix}Sb.(C_{10}H_{11})_4\\H\end{matrix}\right\}O_2.$	B.

Bildungsweisen der Phosphor-, Arsen- und Antimonbasen.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, diese Basen durch directe Substitution aus den Hydrüren des Phosphors, Arsens oder Antimons darzustellen. Die bis jetzt angewendeten Methoden gehen darauf hinaus, entweder eine Metallverbindung des Phosphors, Arsens oder Antimons mit der Jod-, Chlor- oder Bromverbindung eines Alkoholradicals, oder aber die Metallverbindung eines Alkoholradicals mit den Jodüren, Bromüren oder Chlorüren des Phosphors, Arsens oder Antimons zusammen zu bringen.

Im ersten Fall wendet man gewöhnlich die Verbindungen des Kaliums oder Natriums mit Phosphor, Arsen oder Antimon an, und nach dieser Weise haben zuerst P. Thénard das Trimethylphosphin,

$$Ca_3P(?) + \underbrace{3\,C_2H_3Cl}_{\text{Chlormethyl}} = 3\,CaCl + \underbrace{C_6H_9P}_{\text{Trimethylphosphin,}}$$

Landolt das Trimethylstibin (Stibtrimethyl)

$$Na_3Sb + \underbrace{3\,C_2H_3I}_{\text{Jodmethyl}} = 3\,NaI + \underbrace{C_6H_9Sb}_{\text{Trimethylphosphin,}}$$

Digitized by Google

Löwig und Schweitzer das Triäthylstibin (Stibtriäthyl)

$$Na_3Sb + \underbrace{3\,C_4H_5I}_{\text{Jodäthyl}} = 3\,NaI + \underbrace{C_{12}H_{15}Sb}_{\text{Triäthylstibin}},$$

Landolt, Cahours u. Riche das Triäthylarsin (Arsentriäthyl)

$$Na_3As + \underbrace{3\,C_4H_5I}_{\text{Jodäthyl}} = 3\,NaI + \underbrace{C_{12}H_{15}As}_{\text{Triäthylarsin}},$$

dargestellt.

Im zweiten Fall wendet man die Verbindung von Alkoholradicalen mit Zink an; auf diesem Wege sind namentlich die Phosphine erhalten worden (Hofmann und Cahours):

$$\underbrace{3\,C_2H_3Zn}_{\text{Zinkmethyl}} + P\mathit{Gl}_3 = 3\,Zn\mathit{Gl} + \underbrace{C_6H_9P}_{\text{Trimethylphosphin}},$$

$$\underbrace{3\,C_4H_5Zn}_{\text{Zinkäthyl}} + P\mathit{Gl}_3 = 3\,Zn\mathit{Gl} + \underbrace{C_{12}H_{15}P}_{\text{Triäthylphosphin}}.$$

Auch die Arsine und Stibine lassen sich auf diese Weise darstellen (Hofmann):

$$\underbrace{3\,C_4H_5Zn}_{\text{Zinkäthyl}} + As\mathit{Gl}_3 = 3\,Zn\mathit{Gl} + \underbrace{C_{12}H_{15}As}_{\text{Triäthylarsin}}.$$

$$\underbrace{3\,C_4H_5Zn}_{\text{Zinkäthyl}} + Sb\mathit{Gl}_3 = 3\,Zn\mathit{Gl} + \underbrace{C_{12}H_{15}Sb}_{\text{Triäthylstibin}}.$$

Diese letztere Methode bietet trotz der umständlichen Bereitung der Zink-Alkoholradicale viele Vorzüge vor der vorhergehenden und dürfte dieser daher in den meisten Fällen vorzuziehen sein.

Um aus den nach obigen Methoden dargestellten, sämmtlich dem Typus der tertiären Aminbasen angehörenden Verbindungen, die Körper des Typus Ammoniumoxydhydrat zu erhalten, verfährt man in ganz ähnlicher Weise wie bei den entsprechenden Stickstoffverbindungen und bringt demnach am zweckmässigsten die freien Basen mit der Jod- oder Bromverbindung des hinzuzufügenden Radicals in Berührung, worauf schon bei gewöhnlicher Temperatur eine äusserst heftige, sich zuweilen bis zur Explosion steigernde Reaction eintritt; auf diese Weise erhält man die Jod- oder Bromverbindungen des Tetraphosphoniums (Cahours und Hofmann), des Tetrarsoniums (Landolt, Cahours und Riche) und des Tetrastiboniums (Landolt).

Die Arsoniumverbindungen lassen sich ferner auch durch die Einwirkung von Jodmethyl, Jodäthyl und Jodamyl auf Kakodyl erhalten, indem gleichzeitig Jodkakodyl gebildet wird:

$$\underbrace{2[(C_2H_3)_2As]}_{\text{Kakodyl}} + \underbrace{2\,C_2H_3I}_{\text{Jodmethyl}} = \underbrace{(C_2H_3)_4AsI}_{\text{Jodtetramethylarsonium}} + \underbrace{(C_2H_3)_2AsI}_{\text{Jodkakodyl}},$$

$$\underbrace{2[(C_2H_3)_2As]}_{\text{Kakodyl}} + \underbrace{2\,C_4H_5I}_{\text{Jodäthyl}} = \underbrace{(C_2H_3)_2,(C_4H_5)_2AsI}_{\text{Jodbimethylbiäthylarsonium}} + \underbrace{(C_2H_3)_2AsI}_{\text{Jodkakodyl}}.$$

(Cahours u. Riche.)

Aus den Jod- und Bromverbindungen des Phosphoniums, Arsoniums und Stiboniums lassen sich die Oxydhydrate, wie aus den ent-

sprechenden Ammoniumverbindungen, mit Leichtigkeit durch Behandlung mit Silberoxyd darstellen.

Metallhaltige Basen.

An die in den vorstehenden Paragraphen abgehandelten organischen Basen reiht sich naturgemäss eine Gruppe von Verbindungen, welche mit den letzteren in naher Beziehung stehen, indem sie sich von ihnen nur dadurch unterscheiden, dass sie an der Stelle der vertretenden organischen Radicale metallische Elemente enthalten. In dem Vorhergehenden ist das Aethylamin und das Phenylamin als Ammoniak charakterisirt worden, in dem 1 Aeq. Wasserstoff durch Aethyl und Phenyl vertreten ist. Denkt man sich im Ammoniak an der Stelle des Aethyls, des Phenyls (R′) ein metallisches Element (M) so erhält man den allgemeinen Ausdruck für die einfachste Gruppe der metallhaltigen Basen:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N,\qquad \left.\begin{matrix}R'\\H\\H\end{matrix}\right\}N,\qquad \left.\begin{matrix}M'\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Metallaminbasen in der Form wie sie die letztere Formel charakterisirt, sind bis jetzt nicht bekannt, das Kaliumamid KH_2N, das Natriumamid NaH_2N, das Zinkamid ZnH_2N sind vollkommen neutrale Körper, welche sich mit den Säuren, wie es scheint, nicht verbinden können. Dagegen giebt es eine Reihe von Verbindungen, welche dem Ammoniumtypus angehören, in denen sich Metallaminbasen von der Form $M'H_2N$ annehmen lassen, obwohl es bis jetzt noch nicht gelungen ist, dieselben daraus abzusondern. Die Metalle, welche besonders befähigt erscheinen, sich mit den Elementen des Ammoniaks zu solchen Basen zu vereinigen, sind fast ausschliesslich Glieder der Gruppe der Platinmetalle. Die bis jetzt bekannten hierhergehörigen Körper sind die Verbindungen des Platammoniums, des Palladammoniums und des Iridammoniums. Diese zusammengesetzten Ammoniummetalle sind bis jetzt nur in ihren Salzen genauer erforscht, selbst die Oxydhydrate sind nur unvollkommen bekannt:

Platammoniumchlorür	$N(PtH_3)Cl$	Reiset.
Platammoniumoxydhydrat	$N(PtH_3)O.HO$	
Palladammoniumchlorür	$N(PdH_3)Cl$	Hugo Müller.
Palladammoniumoxydhydrat	$N(PdH_3)O.HO$	
Iridammoniumchlorür	$N(IrH_3)Cl$	Skoblikow.
Iridammoniumoxydhydrat	$N(IrH_3)O.HO$	

Die zu dieser Gruppe gehörigen Verbindungen bilden sich durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Chlorür (überhaupt auf Oxydulsalze) des Platins, des Palladiums und Iridiums. Vermischt man eine Auflösung dieser Chlorüre mit kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak, so erhält man einen krystallinischen unter dem Mikroskop kleine Prismen zeigenden Niederschlag, der beim Platin grün, beim Palladium rosenroth ist und die Zusammensetzung von Metallchlorür-Ammoniak $MCl.H_3N$ besitzt. Die hierhergehörende Platinverbindung $PtCl.H_3N$ ist das bekannte Magnus'sche Salz. Diese Verbindungen haben die merkwürdige Eigenschaft, entweder für sich oder in Berührung mit Ammoniak oder fixen Alkalien der Wärme ausgesetzt,

Digitized by Google

in isomere Körper überzugehen, die farblos oder gelb gefärbt gewöhnlich in Aggregaten kleiner Octaëder krystallisiren und ohne Zersetzung in verdünnten Alkalien, Säuren und in Wasser löslich sind. Diese Salze sind die Chlorverbindungen der Metallammoniumbasen.

Aus den Chlorverbindungen lassen sich durch Behandlung mit den entsprechenden Silbersalzen, die schwefelsauren, salpetersauren etc. Salze darstellen; endlich können die Oxydhydrate durch Behandlung der Chlorverbindungen mit Silberoxyd oder durch Behandlung der schwefelsauren Salze durch Baryt erhalten werden.

Behandelt man die Chlorüre der gedachten Metalle, statt mit Ammoniak, mit Aminbasen, so erhält man substituirte, den angeführten analoge, Verbindungen, welche indessen bis jetzt noch nicht näher untersucht sind. Die dargestellten Verbindungen sind:

Palladäthylammoniumchlorür	$N[Pd(C_4 H_5) H_2] Cl$	Hugo Müller.
Palladophenylammoniumchlorür	$N[Pd(C_{12} H_5) H_2] Cl$	

Aehnliche Verbindungen entstehen auch durch Kochen der Platindoppelsalze gewisser organischer Basen, so liefert z. B. die tertiäre Aminbase Pyridin das Platopyridylammoniumchlorür $N[Pt(C_{10} H_5)'''] Cl$, welches unter Austreten von Chlor in ein weiteres Zersetzungsproduct übergeht (Anderson).

Die Phosphor-, Arsen- und Antimonbasen bilden eine Reihe ganz ähnlicher Platinbasen, deren Verbindungen mit grosser Leichtigkeit krystallisiren; bis jetzt sind nur die Chlorüre bekannt. Erhitzt man die alkoholische Lösung des Triäthylphosphins, des Triäthylarsins und des Triäthylstibins mit Platinchlorid, so entfärbt sich letzteres und die neuen Chlorüre scheiden sich in Krystallen aus. Untersucht sind bis jetzt:

Platotriäthylphosphoniumchlorür	$P.[Pt(C_4 H_5)_3] Cl$	Hofmann.
Platotriäthylarsoniumchlorür	$As.[Pt(C_4 H_5)_3] Cl$	
Platotriäthylstiboniumchlorür	$Sb.[Pt(C_4 H_5)_3] Cl$	

Das Goldchlorid bildet mit den Phosphor-, Arsen- und Antimonbasen eine ähnliche Reihe krystallisirter farbloser Verbindungen:

Aurotriäthylphosphoniumchlorür	$P.[Au(C_4 H_5)_3] Cl$	Hofmann.
Aurotriäthylarsoniumchlorür	$As.[Au(C_4 H_5)_3] Cl$	
Aurotriäthylstiboniumchlorür	$Sb.[Au(C_4 H_5)_3] Cl$	

Die Platinverbindungen sowohl wie die Goldverbindungen entstehen in diesem Falle unter gleichzeitiger Bildung der Bichlorüre der Basen:

$$3.P(C_4H_5)_3 + 2PtCl_2 = 2.P[Pt(C_4H_5)_3Cl] + P.(C_4H_5)_3Cl_2$$
$$2.P(C_4H_5)_3 + AuCl_3 = P.Au(C_4H_5)_3Cl + P.(C_4H_5)_3Cl_2.$$

Goldammoniumverbindungen sind bis jetzt nicht bekannt geworden; nach neueren noch nicht veröffentlichten Versuchen von Hugo Müller existiren indessen diese Verbindungen gleichfalls.

Durch die Einwirkung von Agentien entstehen aus den beschriebenen Metallammoniumverbindungen eine Reihe complicirterer Basen, deren Constitution weniger durchsichtig ist. Behandelt man das in siedendem Wasser vertheilte Platammoniumchlorür ($N.PtH_3Cl$) mit Chlor, so verwandelt sich das blassgelbe Salz in ein glänzendes, schweres citronengelbes Pulver, gleichfalls aus Octaëdern bestehend. Dieser

Digitized by Google

neue Körper ($NPtH_3Cl_2$) unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur durch einen Mehrgehalt von 1 Aeq. Chlor (Gerhardt):

$$NPtH_3Cl.$$
$$NPtH_3Cl_2.$$

Durch anhaltendes Kochen dieser Verbindung mit salpetersaurem Silber lässt sich der ganze Chlorgehalt entfernen, es entsteht ein salpetersaures Salz, aus welchem Ammoniak kleine gelbe, glänzende, schwerlösliche Krystalle von der Zusammensetzung $NPtH_5O_4$ (Gerhardt) abscheidet.

Ueber die Constitution dieser Abkömmlinge des Platammoniumchlorürs sind die Ansichten der Chemiker getheilt; während Gerhardt dieselben als höhere Chlor- und Sauerstoffverbindungen des Platammoniums betrachtet:

Platammoniumbichlorür $(PtH_3N)Cl_2$,
Platammoniumbioxyd $(PtH_3N)O_2 + 2HO$,

ziehen Andere (Kolbe) vor, das zweite Aequivalent Chlor und Sauerstoff in inniger Verbindung mit dem Platin anzunehmen und diesen Verbindungen, dem Platinchlorür PtCl und dem Platinoxydul PtO, die Fähigkeit zuzuschreiben, ähnlich wie das Platin selbst 1 Aeq. Wasserstoff zu vertreten. Nach dieser Ansicht kommen also diesen Abkömmlingen folgende Formeln zu:

Chlorplatammoniumchlorür $[N(PtCl)'H_3]Cl$,
Oxyplatammoniumoxyd $[N(PtO)'H_3]O + 2HO$.

Die letztere Anschauungsweise, welche entfernt die Existenz des Chlor- und Bromanilins als Analogie anspricht, sucht, der ersteren gegenüber, eine Stütze in der Thatsache, dass ein Bichlorür des Ammoniums, NH_4Cl_2, bis jetzt nicht bekannt ist, und dass Silbersalze direct nur einen Theil des Chlorgehalts der Chlorverbindung (Grimm) eliminiren, während die letzten Antheile Chlor erst durch fortgesetztes Kochen entfernt werden. Im Sinne dieser Betrachtungsweise denkbare Verbindungen:

Chlorplatammoniumoxydhydrat $[N(PtCl)'H_3]O.HO$ und
Oxyplatammoniumchlorür $[N(PtO)'H_3]Cl$,

sind bis jetzt nicht dargestellt worden.

Den betrachteten Verbindungen analog zusammengesetzt sind vielleicht die durch Kochen der Platindoppelsalze des Pyridins und Picolins von Anderson erhaltenen Metallaminkörper. Je nachdem man die eine oder die andere Ansicht gelten lässt, gestalten sich diese Verbindungen entweder als

Platopyridylammoniumbichlorür $[NPt'(C_{10}H_5)''']Cl_2$ und
Platopicolylammoniumbichlorür $[NPt'(C_{12}H_7)''']Cl_2$,

oder sie müssen als

Chlorplatopyridylammoniumchlorür $[N(PtCl)'(C_{10}H_5)''']Cl$ und
Chlorplatopicolylammoniumchlorür $[N(PtCl)'(C_{12}H_7)''']Cl$

betrachtet werden.

Noch verwickelter ist die Constitution einer Reihe von Abkömmlingen des Platammoniumchlorürs, welche durch die fortgesetzte Einwirkung des Ammoniaks entstehen.

Lässt man das Platammoniumchlorür (Peyrone), oder einfacher das

Digitized by Google

isomere Magnus'sche Salz (Reiset) oder geradezu Platinchlorür längere Zeit bei höherer Temperatur mit Ammoniak in Berührung, so erhält man eine farblose Lösung, aus welcher sich bei genügender Concentration prismatische Krystalle von der Zusammensetzung $Pt H_6 N_2 Cl$ absetzen.

Aus diesen von Reiset entdeckten Chlorverbindungen lässt sich durch Silbersalze eine grosse Reihe von Verbindungen von der allgemeinen Formel $Pt H_6 N_2 X$ und endlich durch Behandlung der Chlorverbindung mit Silberoxyd, oder der Schwefelsäureverbindung mit Barythydrat, die freie, äusserst kaustische, krystallinische Basis $Pt H_6 N_2 O . HO$ gewinnen.

Diese Verbindungen entsprechen offenbar den organischen Basen, welche 2 Aeq. Stickstoff enthalten, und im Vorhergehenden Diaminbasen genannt worden sind. Die einfachste Interpretation der Verbindung $Pt H_6 N_2 O . HO$ ist wohl die, dass man in ihr eine von 2 Aeq. Ammoniak abgeleitete primäre Diaminbase, ein Platodiamin $Pt H_5 N_2$ annimmt, welches durch Aufnahme von Wasser gerade wie das einfache Ammoniak in den Ammoniumtypus übergegangen ist. Die Formel lässt sich demnach schreiben: $\left.\begin{matrix} N_2 . Pt H . H_2 H_2, H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Die Zurückführung dieser Verbindung auf bekannte Formen ist noch auf anderem Wege versucht worden. Der Ammoniumtypus lässt sich auch durch die Annahme herausklauben, dass das Ammonium befähigt sei, seinen eigenen Wasserstoff zu vertreten; man gelangt auf diese Weise zu Ammon-ammoniumen oder Ammoniumen zweiter Instanz. Die in Frage stehende Base wäre demnach Platammonammoniumoxydhydrat $\left.\begin{matrix} N . (Pt . N H_4) H_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Diese ursprünglich von Hofmann angeregte Theorie der Ammoniumeinschachtelung ist von den Chemikern fast mit zu grosser Nachsicht aufgenommen worden.

Gerhardt betrachtet die in Frage stehende Verbindung als ein Diammoniumoxydhydrat und gelangt zu dem Diammonium, indem er das Platinäquivalent Pt (Platinosum) in zwei Platinäquivalente $pt = \frac{Pt}{2}$ (Platinicum) spaltet, von dem jedes die Fähigkeit behält, 1 Aeq. Wasserstoff zu vertreten. Die Base ist demnach Biplatosodiammoniumoxydhydrat $\left.\begin{matrix} N_2 . pt_2 H_2 . H_2 H_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Man sieht, dass man denselben Zweck auch einfach durch die Annahme erreicht, dass 1 Aeq. Platin bisweilen die Fähigkeit besitzt, 1 Aeq. Wasserstoff, unter besonderen Umständen aber auch 2 Aeq. Wasserstoff zu vertreten, oder mit anderen Worten, dass das Platin als einatomiges Molekül $(Pt)'$ und als zweiatomiges Molekül $(Pt)''$ fungiren kann (H. Müller). Die in Frage stehende Base würde demnach Platodiammoniumoxydhydrat $\left.\begin{matrix} N_2 . Pt'' H_2 H_2 H_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Behandelt man das Platinchlorür mit einem Ueberschuss von Methylamin oder Aethylamin, so bilden sich zuerst unlösliche Verbindungen, welche dem Magnus'schen Salze entsprechen, sich aber bei weiterer Digestion wieder auflösen. Beim Abdampfen liefern die Lösungen Krystalle, welche die Chlorüre zweier Diammoniumbasen sind,

Digitized by Google

deren Constitution alle die Betrachtungen zulässt, welche soeben für das Ammoniak erwähnt worden sind; die einfachste Anschauungsweise ist vielleicht, sie als die Verbindungen zweier Diaminbasen, des Platobimethyldiamins und des Platobiäthyldiamins mit Chlorwasserstoffsäure zu betrachten:

Platobimethylaminammoniumchlorür	$N_2.PtH(C_2H_3)_2H_2.HCl$.	Wurtz.
Platobiäthylaminammoniumchlorür	$N_2.PtH(C_4H_3)_2H_2.HCl$.	desgl.

Auch das Palladium bildet ähnliche Verbindungen. Die Einwirkung des Aethylamins auf Palladammoniumchlorür sowie auf Palladäthylammoniumchlorür liefert die Verbindungen:

Palladäthylaminammoniumchlorür	$N_2.PdH(C_4H_5)H_3.HCl$.	Hugo Müller.
Palladobiäthylaminammoniumchlorür	$N_2.PdH(C_4H_5)_2H_2.HCl$.	desgl.

Durch die Einwirkung von Agentien auf die Ammoniumverbindungen der Platodiamine entstehen Körper, welche zu den letzteren genau in derselben Beziehung stehen, wie die auf ähnlichem Wege erhaltenen Abkömmlinge der Platamine zu ihren Mutterverbindungen. Leitet man in eine Lösung des Plataminammoniumchlorürs (PtH_6N_2Cl) einen Strom von Chlorgas, so wird dasselbe absorbirt und es bildet sich ein gelber schwerer octaëdrischer Niederschlag, dessen Zusammensetzung sich von der ursprünglichen Verbindung nur durch einen Mehrgehalt von 1 Aeq. Chlor unterscheidet, mithin durch die Formel: $PtH_6N_2Cl_2$ ausgedrückt wird.

Man kann sie in völliger Uebereinstimmung mit den für die analogen Abkömmlinge des Platammoniumchlorürs gegebenen Anschauungsweisen entweder als: Plataminammoniumbichlorür $N_2.Pt.H_6Cl_2$ oder als Chlorplataminammoniumchlorür $N_2.(PtCl)H_5.HCl$ betrachten.

Die Ansicht, welche die letztere Formel repräsentirt, stützt sich vorzugsweise auf die Beobachtung, dass der Chlorgehalt dieser Verbindung durch salpetersaures Silber nicht vollständig ausgefällt wird. Nach neueren Untersuchungen von Grimm, scheidet sich beim kurzen Kochen der Chlorverbindung, mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Silber, fast genau die Hälfte des Chlors als Chlorsilber aus, während die andere Hälfte nur durch fortgesetztes Sieden gefällt wird, was jedenfalls andeutet, dass die beiden Chloräquivalente in verschiedener Form in diesem Salze enthalten sind.

Lässt man die Einwirkung des salpetersauren Silbers oder der Silbersalze im Allgemeinen auf diese Verbindung sich nur auf 1 Aeq. Chlor erstrecken, so erhält man eine Reihe von Verbindungen, welche als die Gros'schen Salze bekannt sind und durch die allgemeine Formel PtH_6N_2ClX dargestellt sind. Die hierher gehörende salpetersaure Verbindung lässt sich auch durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das grüne Magnus'sche Salz, sowie auf das isomere Platammoniumchlorür (unter Ausscheidung der Hälfte des Platins) erhalten. Das so erhaltene Nitrat war in der That der Ausgangspunkt sämmtlicher Untersuchungen über die Platinbasen.

Lässt man die obige Chlorverbindung als ein Bichlorür des Platamminammoniums gelten, so müssen begreiflich die übrigen Salze als

Digitized by Google

Verbindungen desselben mit zwei verschiedenen Säuren angesehen werden. Das Nitrat ist in diesem Sinne

Platamminammoniumchlorürnitrat $N.(PtH).H_5 Cl.NO_6$.

Gerade so wie man durch völlige Abscheidung des Chlors aus dem mit Chlor behandelten Platammoniumchlorür ($Pt H_3 N Cl_2$) und Kochen mit Ammoniak die Base $N Pt H_3 O_2 . 2 HO$ (Platinamin nach Gerhardt) oder $N(PtO) H_3 O + 2 HO$ (Oxyplatammoniumoxydhydrat nach Kolbe) erhält, sollte man durch ähnliche Behandlung des Gros'schen Salzes die Bildung einer entsprechenden Verbindung $Pt H_6 N_2 O_2 . 2 HO$ Diplatinamin (Gerhardt) oder $N_2 (PtO) H_6 O + 2HO$, Oxyplatamminammoniumoxydhydrat, erwarten.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, diese Verbindung zu erhalten. Dagegen sind verschiedene Salze bekannt, welche man als Verbindungen dieser Base betrachten kann; hierzu gehört vorzugsweise ein Nitrat von der Formel $Pt H_6 N_2 O_2 . NO_5 + HO$ oder $(PtO) H_6 N_2 O . NO_5 + HO$, welches man durch fortgesetzte Behandlung des salpetersauren Platamminammoniums mit Salpetersäure erhält; weder Kali noch Ammoniak schlagen aus der Lösung dieses Salzes die Base nieder.

Im Sinne der Ansicht, welche in diesen Verbindungen chlor- und sauerstoff-gepaartes Platin als Wasserstoff substituirend annimmt, denkbare Verbindungen: $(Pt Cl)' H_6 N_2 O + HO$ und $(PtO)' H_6 N_2 Cl$, sind bis jetzt nicht dargestellt worden.

Zur leichteren Uebersicht sollen hier nochmals die Formeln der verschiedenen Gruppen der im Vorstehenden aufgeführten Platinbasen zusammengestellt werden.

Aminverbindungen:

Platammoniumoxydhydrat $\left.\begin{array}{r} N . Pt H_3 \\ H \end{array}\right\} O_2$,

Platammoniumchlorür $[N Pt H_3] Cl$.

Abkömmlinge:

Chlorplatammoniumoxydhydrat $\left.\begin{array}{r} N . (Pt Cl)' H_3 \\ H \end{array}\right\} O_2$, unbekannt.

Chlorplatammoniumchlorür $[N (Pt Cl)' H_3] Cl$.

Oxyplatammoniumoxydhydrat $\left.\begin{array}{r} N . (Pt O)' H_3 \\ H \end{array}\right\} O_2 + HO$.

Oxyplatammoniumchlorür $[N (Pt O)' H_3] Cl$, unbekannt.

Diaminverbindungen:

Platamminammoniumoxydhydrat $\left.\begin{array}{r} N_2 . Pt H, H_2 H_2, H \\ H \end{array}\right\} O_2$,

Platamminammoniumchlorür $[N_2 (Pt H H_2 H_2) H] Cl$.

Abkömmlinge:

Chlorplatamminammonium-oxydhydrat $\left.\begin{array}{r} N_2 . (Pt Cl) H, H_2, H_2 H \\ H \end{array}\right\} O_2$, unbekannt.

Chlorplatamminammoniumchlorür $[\{N_2 (Pt Cl)' H H_2 H_2\} H] Cl$.

Digitized by Google

Oxyplatinaminammonium-oxydhydrat	$\left.\begin{matrix} N_2.(PtO)\,H\,H_2\,H_2\,H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$,	unbekannt,
Oxyplatinaminammoniumchlorür	$[\{N_2(PtO)'\,H\,H_2\,H_2\}\,H]\,Cl$,	unbekannt.
Oxyplatinaminammoniumnitrat	$[\{N_2(PtO)'\,H\,H_2\,H_2\}\,H]\,O.NO_5 + HO$.	

Nach Gerhardt's Ansicht und in seinen Formeln gestalten sich die Verbindungen folgendermaassen:

Aminverbindungen:

Platosamin $Pt\,H_2\,N + 2\,HO$,
Platosaminchlorhydrür $Pt\,H_2\,N + H\,Cl$.

Abkömmlinge:

Platinamin $pt_2\,H\,N + 2\,HO$,
Platinaminbichlorhydrür $pt_2\,H\,N + 2\,H\,Cl$.

Diaminverbindungen:

Biplatosamin $Pt\,H_5\,N_2 + 2\,HO$,
Biplatosaminchlorhydrür $Pt\,H_5\,N_2 + H\,Cl$.

Abkömmlinge:

Biplatinamin $pt_2\,H_4\,N_2 + 2\,HO$, unbekannt,
Biplatinamin-Bichlorhydrür $pt_2\,H_4\,N_2 + 2\,H\,Cl$,
Biplatinamin-Chlorhydrür-Nitrat $pt_2\,H_4\,N_2 + H\,Cl + HO.NO_5$.

Die Diaminverbindungen gestalten sich zu Diammoniumverbindungen, wenn man in ihnen ein zweiatomiges Platinaequivalent Pt'' annimmt (H. Müller).

Platindiammoniumoxydhydrat	$\left.\begin{matrix} N_2.Pt'',H_2\,H_2\,H_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$,	
Platindiammoniumchlorür	$[N_2\,Pt''\,H_2\,H_2\,H_2]\,Cl$.	

Abkömmlinge:

Chlorplatodiammoniumoxydhydrat	$\left.\begin{matrix} N_2.(Pt\,Cl)''H_2H_2H_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$,	unbekannt,
Chlorplatodiammoniumchlorür	$[N_2\,(Pt\,Cl)''\,H_2H_2H_2]\,Cl$.	
Oxyplatodiammoniumoxydhydrat	$\left.\begin{matrix} N_2.(PtO)''H_2H_2H_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$,	unbekannt,
Oxyplatodiammoniumchlorür	$[N_2(PtO)''H_2H_2H_2]\,Cl$,	unbekannt,
Oxyplatodiammoniumnitrat	$[N_2\,(PtO)''\,H_2\,H_2\,H_2]\,O.NO_5 + HO$.	

Im Sinne der Ammoniumeinschachtelungstheorie endlich erhalten die Diaminverbindungen folgende Formeln:

Platammonammoniumoxydhydrat	$\left.\begin{matrix} N.Pt(H_4\,N)\,H_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$,
Platammonammoniumchlorür	$[N\,Pt\,(H_4N)\,H_2]\,Cl$.

Digitized by

Abkömmlinge:

Chlorplatammonammoniumoxydhydrat $\left.\begin{matrix}N.(PtCl)'(H_4N)H_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, unbekannt.

Chlorplatammonammoniumchlorür $[N(PtCl)'(H_4N)H_2]Cl$,

Oxyplatammon-ammoniumoxydhydrat $\left.\begin{matrix}N.(PtO)'(H_4N)H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, unbekannt,

Oxyplatammon-ammoniumchlorür, $[N(PtO)'(H_4N)H_2]Cl$, unbekannt,

Oxyplatammon-ammoniumnitrat $[N(PtO)'(H_4N)H_2]O,NO_5 + HO$.

Im Vorstehenden sind die Hauptzüge der bis jetzt über die Platinbasen angestellten Untersuchungen gegeben, deren weitere Ausführung unter Platin etc. nachzusehen ist. Wir haben die verschiedenen Ansichten neben einander gestellt, ohne uns für eine derselben zu entscheiden, weil in der That, trotz der grossen Materialanhäufung, der Zeitpunkt für eine allgemeine Theorie dieser Verbindungen noch nicht gekommen ist.

Mercuramine.

Das Verhalten der Quecksilbersalze gegen Ammoniak bietet einige Erscheinungen, welche die in diesen Reactionen gebildeten Producte mit den Platinbasen in Beziehung setzt.

Aus einer siedenden ammoniakalischen Lösung von Chlorammonium, welche man so lange mit Sublimatlösung versetzt hat, als sich der anfangs gebildete Niederschlag wieder auflöst, scheiden sich beim Erkalten Granatdodecaëder aus, welche $HgCl.H_3N$ enthalten (Mitscherlich). Sie lassen sich betrachten als Mercurammoniumchlorür $NHgH_3.Cl$. Beim gelinden Erwärmen entlassen diese Krystalle die Hälfte Ammoniak, indem sich die Verbindung $2HgCl.H_3N$ oder das Doppelsalz Mercurammoniumchlorür-Quecksilberchlorid $NHgH_3.Cl + HgCl$ bildet. Nach H. Rose existiren analoge Jodverbindungen; die entsprechenden Verbindungen mit Schwefelsäure und Salpetersäure sind bis jetzt nicht dargestellt worden, eben so wenig das entsprechende Oxyd.

Man verdankt Kane die Kenntniss der wahren Zusammensetzung des weissen Niederschlags (weissen Präcipitats), welcher beim Versetzen einer Sublimatlösung mit einem Ueberschuss von Ammoniaklösung gefällt wird. Dieser Körper enthält $HgCl.HgH_2N$ und ist, nach Kane, als eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberamid anzusprechen; er lässt sich jedoch auch als Bimercurammoniumchlorür $NHg_2H_2.Cl$ betrachten.

Bleibt bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberchlorid letzteres in beträchtlichem Ueberschuss, so bildet sich, nach Millon, eine Verbindung $3HgCl.HgH_2N$, welche als ein Doppelsalz Bimercurammoniumchlorid-Quecksilberchlorid $NHg_2H_2Cl + 2HgCl$ angesehen werden kann. In ähnlicher Weise gestaltet sich der durch Waschen des weissen Präcipitats mit Wasser oder mit verdünntem Alkali entstehende gelbe Körper $2HgO.HgCl.HgH_2N$ als Bimercurammoniumchlorid-Quecksilberoxyd $NHg_2H_2Cl + 2HgO$.

Diese Verbindung ist jedoch noch anderer Deutung fähig.

Digitized by Google

Quecksilberbromid bildet bei der Einwirkung des Ammoniaks eine ganz analoge Verbindung. Das sogenannte ammoniakalische basisch-salpetersaure Quecksilberoxyd $3HgO . NO_5 + H_3N$ (Mitscherlich) verwandelt sich durch Kochen mit Ammoniak und salpetersaurem Ammoniak in ein gelbes krystallinisches Salz von der Formel $2HgO . NO_5 + H_3N$. Es lässt sich als wasserhaltiges salpetersaures Bimercurammoniumoxyd $N . Hg_2H_2O . NO_5 + HO$ betrachten.

Weitere hierher gehörige Verbindungen und namentlich das dem weissen Präcipitat entsprechende Oxyd sind unbekannt.

Das braune, von Plantamour untersuchte Stickstoffquecksilber Hg_3N, welches sich bei der Einwirkung des Ammoniakgases auf gelbes Quecksilberoxyd bildet, lässt sich im Sinne der Mercuramintheorie als Trimercuramin betrachten. Es ist bis jetzt nicht gelungen, diesen Körper mit Säuren zu Trimercurammonium-Verbindungen zu vereinigen, man könnte aber die bereits oben erwähnte, durch Einwirkung des Ammoniaks auf salpetersaures Quecksilberoxyd entstehende, Mitscherlich'sche Verbindung, als wasserhaltiges salpetersaures Trimercurammonium $NHg_3HO . NO_5 + 2HO$ betrachten.

Endlich giebt es eine zahlreiche Gruppe von Körpern, welche im Sinne der Mercuramintheorie als Tetramercurammonium-Verbindungen erscheinen.

Nach Millon's Versuchen verwandelt sich das gelbe Quecksilberoxyd bei der Behandlung mit Ammoniak in eine gleichfarbige Verbindung, welche bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft getrocknet, $4HgO . H_3N + 2HO$, über Schwefelsäure getrocknet $4HgO . H_3N$, und endlich bis auf 130° C. erhitzt $3HgO . HgH_2N$ enthält.

Dieser Körper ist eine starke Base; er treibt das Ammoniak aus dessen Verbindungen aus und vereinigt sich mit den Säuren zu Salzen, welche der doppelten Zersetzung fähig sind. Die freie Base kann mit Alkali gekocht werden, ohne sich zu zersetzen. Die Millon'sche Base lässt sich als wasserhaltiges Tetramercurammoniumoxyd $N . Hg_4O + 2HO$ ansehen. Die nach der allgemeinen Formel $NHg_4O . X + 2HO$ zusammengesetzten Salze dieses Körpers würden aber dann das Eigenthümliche zeigen, dass sie selbst bei 135° C. getrocknet, die 2 Aeq. Wasser, welche ursprünglich in dem Oxyd vorhanden sind, zurückhielten. Es ist daher zweifelhaft, ob diese Salze als Tetramercurammonium-Verbindungen angesprochen werden können. Sie lassen sich ebensowohl als Verbindungen von Bimercurammoniumsalzen mit Quecksilberoxyd betrachten. In der That haben wir oben eine Verbindung von Bimercurammoniumchlorür mit Quecksilberoxyd angeführt, die sich eben so gut auch als wasserhaltiges Tetramercurammoniumchlorür auffassen lässt:

$$NHg_2H_2Cl + 2HgO = Hg_4NCl + 2HO.$$

Weniger zweifelhaft erscheint der Tetramercurammoniumcharakter in dem von Mitscherlich erhaltenen rothen Körper, der sich beim Erhitzen des weissen Präcipitats bildet. Diese Verbindung enthält $2HgCl . Hg_3N$ und gestaltet sich als Tetramercurammoniumchlorid-Quecksilberchlorid, $NHg_4Cl . HgCl$.

Das Quecksilberoxydul ist fähig, den in vorstehenden Paragraphen beschriebenen ganz ähnliche Verbindungen zu liefern. Sie sind indessen viel weniger bekannt.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Calomel entstehen die Verbin-

Digitized by Google

dungen ($Hg_2Cl.H_3N$) und ($2\,Hg_2Cl.H_3N$), welche sich als $N(Hg_2)'H_3.Cl$ und $N(Hg_2)'H_3Cl.(Hg_2)'Cl$ betrachten lassen, es wird hier, wie man sieht, 1 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Quecksilber vertreten.

Endlich mag hier noch der sogenannte *Mercurius solubilis Hahnemanni* angeführt werden. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist ungewiss. Mitscherlich fand $3\,Hg_2O.NO_5.H_3N$, Kane $2\,Hg_2O.NO_5.H_3N$. Diese Verbindungen lassen sich im Sinne der Mercuramintheorie darstellen als:

$$N(Hg_2)'_3\,HO.NO_5 + 2\,HO \text{ oder } N(Hg_2)'H_3O.NO_5 + 2\,Hg_2O$$

und

$$N(Hg_2)'_2H_2O.NO_5 + HO \text{ oder } N(Hg_2)'H_3O.NO_5 + 2\,Hg_2O.$$

Wendet man die in vorstehenden Paragraphen bei den Platin- und Quecksilberbasen angeführten Betrachtungsweisen auf die Verbindungen des Ammoniaks mit anderen Metallsalzen an, so gelangt man zu einer sehr grossen Reihe von Metallammoniumverbindungen; hier kommen vorzugsweise die Ammoniakverbindungen der Salze des Kupfers, Zinks, Kadmiums, Nickels und Silbers in Betracht. Als Beispiele mögen folgende angeführt werden:

Kupferchlorür-Ammoniak $Cu_2Cl.H_3N = \left.\begin{matrix}(Cu_2)'\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, Cuprammoniumchlorür.

Kupferchlorid-Ammoniak $CuCl.H_3N = \left.\begin{matrix}Cu\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, Cuprammoniumchlorid.

Zinkchlorid-Ammoniak $ZnCl.H_3N = \left.\begin{matrix}Zn\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, Zinkammoniumchlorid.

Kadmiumchlorid-Ammoniak $CdCl.H_3N = \left.\begin{matrix}Cd\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, Kadmiammoniumchlorid.

Uranchlorür-Ammoniak $UCl.H_3N = \left.\begin{matrix}U\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, Uranammoniumchlorür.

Weniger leicht schmiegen sich der Ammoniumtheorie die Verbindungen der Metallsalze mit mehreren Aequivalenten Ammoniak an. Indessen hat man sich auch hier mit dem Ammon-Ammonium geholfen.

$$CuCl\,.\,2\,H_3N = \left.\begin{matrix}Cu\\H_4N\\H_2\end{matrix}\right\}NCl, \text{ Cuprammon-ammoniumchlorid.}$$

$$ZnCl\,.\,2\,H_3N = \left.\begin{matrix}Zn\\H_4N\\H_2\end{matrix}\right\}NCl, \text{ Zinkammon-ammoniumchlorid.}$$

$$NiI\,.\,2\,H_3N = \left.\begin{matrix}Ni\\H_4N\\H_2\end{matrix}\right\}NI, \text{ Nickelammon-ammoniumjodid.}$$

$$AgO\,.\,NO_5\,.\,2\,H_3N = \left.\begin{matrix}Ag\\H_4N\\H_2\end{matrix}\right\}NO.NO_5, \text{ Salpetersaures Argentammon-ammonium.}$$

Und in ähnlicher Weise:

$$CuCl\,.\,3\,H_3N = \left.\begin{matrix}Cu\\(NH_4)_2\\H\end{matrix}\right\}NCl, \text{ Cuprobiammon-ammoniumchlorid.}$$

Digitized by Google

$$NiCl \,.\, 3\,H_3N = \left.\begin{matrix} Ni \\ (NH_4)_2 \\ H \end{matrix}\right\} NCl, \text{ Nickelbiammon-ammonium-chlorid.}$$

$$CoCl \,.\, 3\,H_3N = \left.\begin{matrix} Co \\ (NH_4)_2 \\ H \end{matrix}\right\} NCl, \text{ Kobaltobiammon-ammonium-chlorid.}$$

$$AgO \,.\, NO_5 \,.\, 3\,H_3N = \left.\begin{matrix} Ag \\ (NH_4)_2 \\ H \end{matrix}\right\} NO \,.\, NO_5, \text{ Salpetersaures Argento-biammon-ammonium.}$$

Es ist nicht zu verkennen, dass diese Betrachtungsweise etwas gezwungen erscheint. Ueberdies giebt es Verbindungen von Metallsalzen mit Ammoniak in Verhältnissen, welche sich selbst so gewaltsamem Formelzwang entziehen. Erwägt man ferner, dass sich fast in keinem der eben erwähnten Fälle das Oxyd abscheiden lässt und dass selbst viele der Salzverbindungen in hohem Grade unbeständig sind — das Ammoniak entweicht oft schon bei gewöhnlicher Temperatur — so sieht man, dass die Annahme eigentlicher Metallamine in vielen dieser Verbindungen kaum gerechtfertigt scheint.

Kobalt-, Iridium- und Rhodiumbasen.

Noch muss zum Schlusse einer Reihe hierher gehöriger Verbindungen gedacht werden, welche in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit der Chemiker lebhaft gefesselt haben, deren Geschichte aber trotz vielfacher eifriger Bearbeitung noch nicht zum theoretischen Abschlusse gekommen ist.

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Kobaltsalze bei Gegenwart von Sauerstoff bildet sich, ausser der Classe, welche durch das oben angeführte Kobaltchlorid-Ammoniak repräsentirt ist, eine eigenthümliche Gruppe theilweise schön krystallisirter Salze, welche von Genth[1], Claudet[2], Fremy[3], Rogojski[4], besonders aber in den letzten Jahren von Genth und Gibbs[5]) bearbeitet worden sind.

Da die Theorie dieser Verbindungen bis jetzt noch sehr unvollkommen und zweifelhaft ist, so müssen wir uns begnügen, die Formeln der Hauptglieder, wie sie von ihren Entdeckern gegeben worden sind, zu reproduciren. Wir führen hier nur noch an, dass ein interessanter Versuch diese Verbindungen unter den Gesichtspunkt des Ammoniums zu bringen, von Weltzien[6] gemacht worden ist.

Roseokobaltsalze[7] bilden sich bei niederer Temperatur durch die Einwirkung von Luft auf die ammoniakalische Lösung eines Kobaltsalzes: $6\,CoCl + 10\,H_3N + 3\,O = 2\,(5\,H_3N \,.\, Co_2Cl_3) + 2\,Co_2O_3$.

Durch Behandlung des salpetersauren Kobalts erhält man eine analoge Verbindung von der Formel $5\,H_3N \,.\, Co_2O_3 \,.\, 3\,NO_5$. Das schwefelsaure Salz verhält sich ebenso.

---

[1]) Nordamerik. Monatsber. f. Natur u. Heilk. 1. Jan. 1851. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIII, p. 483. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXV, p. 257. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 357; Bd. LVI, S. 491.

[5]) Researches on the Ammonia-Cobalt Bases. New-York 1856; im Auszuge Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 150 u. 295; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 148. — [6]) Annal. d. Chem. Bd. XCVII, S. 19.

[7]) Nicht zu verwechseln mit Claudet und Fremy's Roseokobaltverbindungen, welche wir mit Genth und Gibbs als Purpureokobaltsalze bezeichnen.

Digitized by Google

Die bemerkenswertheste Eigenschaft der Roseokobalt-Verbindungen ist die Leichtigkeit, mit welcher dieselben in Purpureokobalt-Verbindungen übergehen. Schon beim längeren Aufbewahren findet eine Umwandlung in gedachter Richtung statt.

Purpureokobaltsalze bilden sich ausserdem durch die Einwirkung der Luft auf ammoniakalische Kobaltlösungen bei höherer Temperatur. Man erhält sie endlich leicht durch Kochen von Roseokobaltsalzen. Das Verhältniss des Stickstoffs zum Kobalt ist dasselbe in diesen Verbindungen wie in den Roseokobaltsalzen, sie unterscheiden sich aber wesentlich von den Roseokobaltsalzen, durch Form und Eigenschaften, und häufig auch in ihren Verbindungsverhältnissen mit Säuren.

Durch Behandlung der Schwefelsäure-Verbindung mit Baryt lässt sich eine alkalische Lösung erhalten, welche die freie Base der Reihe darstellt. Sie wird leicht zersetzt, besonders in der Wärme. Das Platindoppelsalz der Reihe enthält $5\,H_3N \,.\, Co_2\,Cl_3 + 2\,Pt\,Cl_2$ (Genth und Gibbs).

Luteokobaltsalze. Die Bildung dieser Verbindungen erfolgt scheinbar unter denselben Bedingungen wie die der Roseokobaltsalze und Purpureokobaltsalze, ihre Darstellung ist daher äusserst unsicher; sie gelingt noch am besten, wenn man eine Lösung von Chlorkobalt und schwefelsaurem Kobalt mit Ammoniak übersättigt, einen Ueberschuss von Salmiak zusetzt und die Mischung dann der Wirkung der Luft aussetzt.

Genth und Gibbs geben für die Luteokobaltsalze die Formeln:

Chlorverbindung $6\,H_3N \,.\, Co_2\,Cl_3$,
Platindoppelsalz $6\,H_3N \,.\, Co_2\,Cl_3 + 3\,Pt\,Cl_2 + 6\,HO$,
Salpetersäure-Salz $6\,H_3N \,.\, Co_2\,O_3 + 3\,NO_5$.

Auch diese Base lässt sich in Lösung isoliren, jedoch nicht in fester Form erhalten.

Xantheokobaltsalze entstehen durch die Einwirkung salpetriger Dämpfe, wie sie bei der Behandlung von Stärke mit Salpetersäure erhalten werden, auf Roseo- und Purpureokobaltsalze, oder auch auf ammoniakalische Lösungen von Kobaltsalzen.

Diese Salze enthalten nach Genth und Gibbs die Elemente des Stickstoffoxydes und lassen sich durch folgende Formeln darstellen:

Chlorverbindungen $NO_2 \,.\, 5\,H_3N \,.\, Co_2\,O\,Cl_2 + HO$,
Platindoppelsalz $NO_2 \,.\, 5\,H_3N \,.\, Co_2\,O\,Cl_2 + 2\,Pt\,Cl_2 + 2\,HO$ etc.

Aus den kurzen Andeutungen über die Kobaltamine ergiebt sich zur Genüge, dass unsere Kenntniss dieser Verbindungen, trotz der vorliegenden sorgfältigen Untersuchungen, unter denen die von Genth und Gibbs oben anstehen, noch sehr unvollkommen ist.

Iridiumsesquichlorid und Rhodiumsesquichlorid verbinden sich mit Ammoniak zu Salzen, welche nach den Formeln

$$5\,H_3N \,.\, Ir_2\,Cl_3 \text{ und}$$
$$5\,H_3N \,.\, R_2\,Cl_3$$

zusammengesetzt sind. Claus[1]), der Entdecker dieser Verbindungen, hat ferner wohl krystallisirte schwefelsaure, salpetersaure etc. Salze, welche den Chlorverbindungen entsprechen, dargestellt. Aus den

[1]) Beitr. z. Chem. der Platinmetalle Dorpat 1854; im Ausz. Pharm. Centralbl. 1854, S. 789.

Digitized by Google

Chlorverbindungen lassen sich durch Behandlung mit Silberoxyd, obwohl nur schwierig, alkalische Flüssigkeiten gewinnen, welche die freien Basen darstellen. Sie sind nur wenig beständig und zersetzen sich schon beim Abdampfen. Claus nimmt an, dass diese Verbindungen sich nicht als Metallamine betrachten lassen, sondern dass das Ammoniak sich mit den Metalloxyden direct verbinde, dass es nämlich in Verbindungen eine in Beziehung seiner Basicität passive Rolle übernehmen, und gleich dem Wasser als basisches und nichtbasisches Wasser fungiren könne. Diese Annahme giebt eigentlich die Thatsache selbst, ohne den Versuch sie zu erklären. Welches die rationelle Zusammensetzung dieser Basen ist, darüber lässt sich nach dem jetzigen Standpunkte etwas Bestimmtes keinenfalls sagen (vergl. d. Art. Rhodiumbasen 1. Aufl. Bd. VI, S. 843). *H.*

Basenbilder, syn. Amphigenstoffe (s. d. Art.).

Basenvermögen, so bezeichnet L. Gmelin die ein- oder mehrbasische Natur der Säuren. Gerhardt nennt es Basicität, was richtiger die basische Natur eines Körpers selbst bezeichnet, und daher nicht passend zur Bezeichnung von Säuren gebraucht wird. *Fe.*

Basicérine s. Hydrocerit.

Basilicumöl, Basilienöl. Das durch Destilliren mit Wasser erhaltene ätherische Oel des Basilicumkrautes, der Blätter von *Ocymum Basilicum*, einer der Familie der Labiaten angehörenden Pflanze. Das ätherische, aromatisch riechende Oel ist nicht näher untersucht; es setzt beim Aufbewahren prismatische Krystalle eines sogenannten Stearoptens ab, welche, nach Dumas und Péligot, die Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O_6$ haben, wonach sie isomer mit dem Terpin oder sogenanntem Terpentinölhydrat sind, $= C_{20}H_{16} + 6\,HO$. Dieses Basilienöl-Stearopten ist, nach Bonastre, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Wasser, aus welcher letzteren Lösung es in regelmässigen durchsichtigen, weissen Tetraëdern krystallisirt. Die Krystalle lösen sich leicht in Weingeist, Aether, Salpetersäure oder in Essigsäure; mit Schwefelsäure färben sie sich roth; die Lösung in Ammoniak wird auf Zusatz von Wasser getrübt. Der flüssige Theil des Basilicumöls ist nicht untersucht, es ist daher ungewiss, ob die Krystalle sich aus einem Camphen, $C_{20}H_{16}$, vielleicht durch Aufnahme der Elemente des Wassers gebildet haben, sowie auch die Entscheidung noch ausgesetzt bleiben muss, ob die Krystalle mit dem Terpin nur isomer oder überhaupt identisch sind. *Fe.*

Basler Taufstein, Trivialname des Staurolith.

Basitomglanz s. Schilfglaserz.

Bassiaöl[1]. Dieses Oel, aus dem Samen von *Bassia latifolia*, eines am Himalaya wachsenden Baumes, durch Auspressen gewonnen, ist gelblich, wird am Lichte allmälig entfärbt, es zeigt einen schwachen Geruch, hat ein specif. Gewicht von 0,958, ist bei gewöhnlicher Temperatur von Butterconsistenz, schmilzt bei 27° bis 30° C.; es

[1] Quaterly Journ. of the chem. society. London. Vol. II, p. 231; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 268.

löst, sich wenig in wasserfreiem, kaum in gewöhnlichem Alkohol, leicht in Aether. Bei der Verseifung bilden sich neben Glycerin und Oelsäure zwei feste fette Säuren, von denen die eine nicht rein dargestellt ist, die andere, die Bassiasäure früher für eigenthümlich gehalten, ist identisch mit Stearinsäure. *Fe.*

Bassiasäure oder Bassinsäure nannte Hardwick die von ihm bei der Verseifung des Bassiaöls erhaltene feste und schwerer schmelzbare Säure, welche der Formel $HO, C_{36}H_{35}O_3$ entspricht. Die gleiche Zusammensetzung hat die Stearinsäure, und da die Bassiasäure frei wie in ihren Salzen auch sonst alle Eigenschaften der letzteren hat, so muss sie als mit Stearinsäure identisch angesehen werden (s. Stearinsäure).

Bassoragummi, *Gummi bassora*, *G. Toritonense*, *G. Kutera*, ein von verschiedenen Acacia-Arten (*A. leucophlaea?*) abstammendes Gummi, von welchem sich nur ein kleiner Theil, das Arabin, in Wasser löst (5,6 Proc.), während der grössere Theil, das Bassorin, in Wasser nur aufquillt (s. Gummi und Pflanzenschleim). *Fe.*

Bassorin s. Bassoragummi.

Bastardklee, *Trifolium hybridum.* 100 Thle. der frischen blühenden Pflanze geben 2,44, 100 Thle. der getrockneten Pflanze 8,1 Thle. Asche. Diese enthält in 100 Thln.: 19,9 Kali; 5,7 Natron; 18,4 Kalk; 3,1 Magnesia; 5,6 Thonerde (?); 3,9 Eisenoxyd; 1,8 Manganoxydul (?); 35,1 Kieselsäure; 1,4 Schwefelsäure; 4,5 Phosphorsäure; 0,6 Chlor (Sprengel[1]). *Fe.*

Bastit, Schillerspath, Schillerstein zum Theil. Von W. Haidinger nach dem Vorkommen an der Baste am Harz benanntes Mineral, welches in Serpentin eingewachsen vorkommmt und undeutlich begrenzte Individuen bildet. Es ist bisher nicht mit Sicherheit ausgemacht, ob dieses Mineral eine selbständige Species bildet oder ein Umwandlungsproduct einer zu den Augiten gehörigen Species ist, weil die krystallinischen Partien mit Serpentin innig durchwachsen sind und die Spaltungsflächen den Augiten entsprechen. Der Bastit ist nach einer Richtung sehr vollkommen, nach einer zweiten kaum weniger vollkommen spaltbar, welche beiden Blätterdurchgänge sich nahe unter 87° schneiden und an das Prisma des Augit erinnern, unvollkommene Spaltungsflächen zeigen sich auch in der Richtung der Quer- und Längsflächen. Der Bruch ist uneben und splitterig. Lauch-, oliven- bis pistaziengrün, in das Gelbe und Braune fallend, metallisch schimmernder Perlmutterglanz auf den vollkommenen Spaltungsflächen, an den Kanten durchscheinend, Härte = 3,5 bis 4,0, specif. Gewicht = 2,6 bis 2,8. Im Kolben giebt er Wasser, vor dem Löthrohre wird er tombackbraun und magnetisch, schmilzt aber nur in dünnen Splittern an den Kanten zu braunem Glase, giebt mit Borax und Phosphorsalz Eisen- und Chromreaction und mit letzterem ein Kieselskelet, von Salzsäure wird er unvollkommen, von Schwefelsäure vollkommen zersetzt. Köhler[2]) fand in dem deutlich krystallinischen die unter 1. und 2, in dem dichten die unter 3. angegebenen Bestandtheile:

---

[1]) Journ. f. techn. Chem. Bd. X, S. 56. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XI, S. 192.

	SiO_3,	MgO,	CaO,	FeO,	MnO,	Cr_2O_3,	Al_2O_3,	HO.
1.	43,900	25,846	2,642	13,021*)	0,535	„	1,280	12,426
2.	43,075	26,157	2,750	10,915	0,571	2,374	1,732	12,426
3.	42,364	28,903	0,627	13,268*)	0,853	„	2,176	12,071

woraus als wesentliche Bestandtheile MgO, FeO, HO und SiO_3 [1]) hervorgehen und nahezu der Formel $2(MgO.2HO) + 3\left(\begin{matrix}MgO\\FeO\end{matrix}\right\} SiO_3\Big)$ entsprechen. Hermann glaubt das Mineral für krystallisirten Serpentin halten zu können, dessen Zusammensetzung durch Beimengung etwas abgeändert wird, die Gestaltsverhältnisse aber deuten eher auf ein umgewandeltes augitisches Mineral. *K.*

Bastkohle, eine Varietät der Braunkohle, von bastartigem Aussehen und Gefüge.

Basyl nennt Graham das mit den Halogenen oder entsprechenden Säureradicalen (wie SO_4, NO_6 u. s. w.) verbundene, positive Element den Wasserstoff oder das Metall (s. Salze, Constitution).

Batate nennt man die knollenartige Wurzel von *Convolvulus batata* L., (*Convolvulaceae*). Die Pflanze soll in Indien einheimisch sein, sie wird häufig in Amerika, wie zuweilen auch in einigen südlichen Ländern Europas cultivirt, versuchsweise auch wohl in Deutschland. Die den Kartoffeln ähnlichen Knollen unterscheiden sich von diesen durch einen mehr süsslichen Geschmack; sie enthalten in 100 Thln.: 13,3 Stärkemehl, 0,9 Eiweiss, 3,3 Zucker, 1,1 in Aether unlösliches Fett, 6,8 Faser, 1,4 Aepfelsäure, saure phosphorsaure Salze, Chlorkalium u. s. w., 73,1 Wasser; sie soll 0,05 einer flüchtigen giftigen Substanz enthalten (Henry [2]). *Fe.*

Bathmetall. Eine Legirung von Kupfer und Zink, welche mehr Zink enthält als das gewöhnliche Messing, und gewöhnlich durch Zusammenschmelzen von Messing mit Zink dargestellt wird (s. unter Messing).

Batrachit nannte Breithaupt ein am Rizoniberg in Tirol vorkommendes Mineral, welches meist derb bis körnig, selten krystallisirt ist und, nach C. Rammelsberg [3]), 37,69 Proc. Kieselsäure, 35,45 Kalk, 21,79 Magnesia, 2,99 Eisenoxydul, 1,27 Wasser enthält. Es ist lichtgrünlichgrau (daher der Name, von βάτραχος, Frosch, wegen der dem Froschlaich ähnlichen Farbe) bis weiss, hat glasartigen Wachsglanz, ist durchscheinend; Härte = 5,0, specif. Gewicht = 3,0 bis 3,1. Vor dem Löthrohre ist er schmelzbar, mit Kobaltsolution wird er blassroth, von Säuren wird er wenig angegriffen. Der Wassergehalt ist jedenfalls unwesentlich und in der Zusammensetzung steht er den Monticellit nahe. *K.*

Batracholeinsäure [4]) (von βάτραχος, Frosch) Froschölsäure. Rossignon erhielt durch Auspressen des Epiploon der Wassersalamander (*Triton*) ein gelbes, ziemlich flüssiges, wie ranziges Nussöl

---

[1]) und etwas Chromoxyd. — [2]) Journ. de pharm. T. XI, p. 223.
[3]) Pogg. Annal. Bd. LI, S. 446.
[4]) Compt. rend., T. XIII, p. 929. u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 316.

Digitized by Google

riechendes Oel, welches, nach ihm, neben etwas Talgsäure und Glycerin etwa 20 Procent eines gelben Fettes (*Glutein*) und 70 Procent der sogenannten Batracholeinsäure giebt. Durch Verseifen und Zersetzen mit Säure erhielt er das, was er als Batracholeinsäure bezeichnet. Die ganze Art der Untersuchung ist zu oberflächlich und die Ausführung zu unvollständig, um einen wirklichen wissenschaftlichen Werth zu haben. *Fe.*

Bauchspeichel s. Pankreatischer Saft (s. d. Art. 1ste Aufl. Bd. VI, S. 40).

Baudisserite. Der kieselhaltige dichte Magnesit von Baudissero in Piemont, nach dem Fundorte von Guyton benannt. Wegen des wechselnden Wassergehaltes könnte auch die Ansicht richtig sein, dass das Mineral ein mit Kiesel innig durchmengter dichter Hydromagnesit sei, wie F. v. Kobell und Naumann meinen. *K.*

Baulit, Krablit. Ein bei Baulaberg am Krabla auf Island vorkommendes klinorhombisch krystallisirendes oder dichtes Mineral, welches kleine kurzprismatische Krystalle und krystallinisch-körnige Aggregate bildet und nach zwei auf einander rechtwinkeligen Richtungen spaltbar ist. Der Bruch ist uneben und muschelig. Farblos bis weiss, glasartig glänzend, durchsichtig bis durchscheinend, Härte = 5,5 bis 6,0, specif. Gewicht = 2,5 bis 2,7. Forchhammer[1]) fand in dem dem Perlstein ähnlichen Baulit von Baulaberg die unter 1., in dem krystallinisch-körnigen mit Quarzkrystallen und einem schwarzen nadelförmigen Minerale gemengten vom Vulkan Viti auf Island ausgeworfenem[2]) die unter 2., und Genth[3]) in dem krystallisirten Baulit vom Krabla die unter 3. angegebenen Bestandtheile:

	SiO_3,	Al_2O_3,	Fe_2O_3,	FeO,	Mn_2O_3,	CaO,	MgO,	KO,	NaO,	Cl,	HO
1.	74,38	13,78	1,94	„	1,19	0,85	0,58	2,63	3,57	0,12	2,08
2.	76,65	11,57	„	0,63	„	0,05	0,20	3,26	3,73	„	„
3.	80,23	11,34	„	„	Spur	1,46	Spur	4,92	2,26	„	„

Hieraus läst sich zwar die annähernde Formel $RO . 2SiO_3 + Al_2O_3 . 6SiO_3$ ableiten, doch ist es wohl möglich, wie Bunsen annimmt, dass hier ein inniges Gemenge von Orthoklas vorliege. Vor dem Löthrohre ist der Baulit in sehr dünnen Splittern schmelzbar, giebt mit Phosphorsalz und Borax klare Gläser, im ersteren schwimmt ein Kieselskelet; in Salzsäure ist er unlöslich. Bei den abweichenden Angaben über dieses Mineral ist es jedenfalls wünschenswerth, dasselbe weiteren Untersuchungen zu unterwerfen. *K.*

Baumöl, syn. mit Olivenöl s. unter Fette (1ste Aufl. Bd. III, S. 102) und Oele, fette (Bd. V, S. 637).

Baumwachs nennt man gewöhnlich ein durch Zusammenschmelzen mit Harz und Terpentin u. s. w. gemischtes Wachs, weil es ursprünglich zum Verbinden der frisch gesetzten Pfropfreiser dient; von den vielen Vorschriften mag hier folgende angeführt werden: 3 Thle. gelbes Wachs, 6 Thle. Fichtenharz, 1 Thl. Terpentin und 1 Thl. Schweinefett. In der Bretagne soll ein Gemenge von gleichen Theilen

---

[1]) Annal. de min. Bd. VIII, S. 644. — [2]) Berzelius' Journ. Bd. XXIII, S. 261.
[3]) Erdmann's Journ. Bd. LXVI, S. 98.

Digitized by Google

Thran und Pech statt des eigentlichen Baumwachses gebraucht werden. Das Baumwachs dient auch, um bei Gläsern mit eingeriebenen Glasstöpseln das Hinausdringen von Säuren u. dergl. zu verhindern. *Fe.*

Baumwolle. Das Flughaar der Früchte verschiedener Gossypium-Arten ist fast reine Cellulose, die Baumwolle hat daher die chemischen Eigenschaften des reinen Pflanzenzellenstoffs (s. d. Art. 1ste Aufl. Bd. VI, S. 176). Auf ihrer Fähigkeit, unter Vermittelung der Beizen mit vielen Farbstoffen sich mehr oder weniger fest zu vereinigen, beruht die Baumwollenfärberei und die Kattundruckerei (s. Färberei und Druckerei). *Fe.*

Bavalit, s. Baralit.

Baysalz, syn. mit Meer- oder Seesalz, siehe unter Kochsalz 1ste Aufl. Bd. IV, S. 426.

Bdellium[1]). Unter diesem Namen kommen im Handel zwei Sorten eines Gummiharzes vor, afrikanisches und indisches. Das afrikanische Bdellium stammt, nach Perrotet, von einem in Senegambien einheimischen Strauche, *Hendelotia africana* Guillem und Perr. *Balsamodendron africanum* Arnott; *Amyrès Nicattout* Adans, Fam. der *Amyrédeae.* Es bildet unregelmässige, spröde, durchscheinende, gelbliche, röthliche oder braunrothe Stücke, die auf dem Bruche wachsglänzend sind, zwischen den Fingern erweichen, der Myrrhe ähnlich schwach balsamisch riechen und einen bittern Geschmack haben. Specifisches Gewicht = 1,371. Beim Erhitzen erweicht es und verbrennt angezündet mit balsamischem Geruche. Mit Alkohol giebt es eine goldgelbe Tinctur, aus welcher Wasser ein gelbweisses, Salpetersäure ein schwefelgelbes Harz niederschlägt, und hinterlässt eine undurchsichtige bräunliche Masse. Von Kalilauge wird es vollständig aufgelöst. Bei der trockenen Destillation giebt es unter anderen auch Ammoniak. Nach der Analyse von Pellétier besteht das afrikanische Bdellium in 100 Thln. aus Harz 59,0, Gummi 9,2, Pflanzenschleim 30,6, flüchtige Oele und Verlust 1,2.

Das Harz ist durchsichtig, wird aber durch Kochen mit Wasser weiss und undurchsichtig. Es schmilzt zwischen 58° bis 60°C. und hat, nach Johnston, die Formel $C_{40} H_{31} O_5$. Das Gummi ist gelbgrau und giebt mit Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Schleimsäure. Gleiche Farbe besitzt der Pflanzenschleim, welcher mit Wasser aufquillt, von Alkohol coagulirt und durch Salpetersäure in eine dünne Flüssigkeit verwandelt wird. Das flüchtige Oel ist schwerer als Wasser.

Das indische Bdellium soll von *Balsamodendron Mukal Hook.*, einem gleichfalls zu den Amyrideen gehörigen, in Scinde einheimischen Baume abstammen. Es kommt in unregelmässigen, grünlich braunen oder schwärzlichen, äusserlich mit Erde beschmutzten Stücken vor, ist auf dem Bruche bald matt, bald glänzend, riecht stark und schmeckt terpentinartig scharf und bitter, der Myrrhe ähnlich. Zwischen den Fingern wird es klebrig. Nähere Untersuchungen desselben sind nicht angestellt.

---

[1]) Pellétier, Annal. de Chim. T. LXXX, p. 38.; Repert. f. d. Pharm, Bd. VI, S. 145. — Johnston, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 145. — Bley und Diesel, Arch. d. Pharm. [2.] Bd. XLIII, S. 304 ff.).

Digitized by Google

Zur Unterscheidung des Bdelliums von der leicht damit zu verwechselnden Myrrhe haben Bley und Diesel folgende Kennzeichen angegeben. Echte Myrrhe und sogenannte Pseudo-Myrrhe werden von Salpetersäure zu einer schmutzig gelben, durchsichtigen Flüssigkeit gelöst, indisches Bdellium wird blass, weich und weisslich undurchsichtig. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Myrrhe bemerkt man eine vorübergehende violette Färbung, bei beiden Arten von Bdellium ist dies nicht der Fall. Ein mit Myrrhentinctur und dann mit Salpetersäure befeuchtetes Fliespapier wird blutroth; Bdellium zeigt hierbei eine bräunliche Färbung. Ein durch Schütteln von Myrrhe mit Wasser bereiteter Auszug wird durch Bleisalze stark gefällt, bei indischem Bdellium zeigt sich dabei kaum eine Trübung.

Das Bdellium wurde früher als Arzneimittel häufiger angewendet, jetzt ist es fast obsolet geworden. *Wp.*

Beaumontit nannte Lévy zu Ehren des französischen Geologen Elie de Beaumont ein im Gneiss bei Jone's Falls in der Gegend von Baltimore in Nordamerika vorkommendes quadratisch krystallisirendes Mineral, welches eine quadratische Pyramide mit dem Endkantenwinkel von 147° 28′ bildet, deren Seitenkanten durch das quadratische Prisma ∞ P abgestumpft sind. Es ist spaltbar nach ∞ P, gelblichweiss bis honiggelb, perlmutterartig glänzend, durchscheinend; Härte = 4,5 bis 5,0, specif. Gewicht = 2,24. Im Kolben erhitzt, verliert es seine Farbe, schwillt sehr an und wird mehlig, vor dem Löthrohr ist es für sich zu weissem Email schmelzbar, das Pulver wird durch concentrirte Salzsäure vollständig zersetzt, wobei sich Kieselsäure abscheidet. Nach Delesse [1]) enthält es 64,2 SiO_3, 14,1 Al_2O_3, 4,8 CaO, 1,7 MgO, 1,2 FeO, 0,6 NaO und Verlust, 13,4 HO. Alger und Dana sind der Ansicht, dass dieser Beaumontit ein Stilbit sei, dessen Formen falsch beurtheilt wurden, und dass die Analyse mit nicht ganz reinem Material ausgeführt worden sei.

Jackson bezeichnete als Beaumontit eine Varietät des Kieselmalachits oder eine damit verwandte Substanz, welche Kupferoxyd, Wasser und Kieselsäure enthält. *Kt.*

Bebeerin, syn. mit Bebirin.

Bebeerinsäure, syn. mit Bebirusäure.

Bebeerugerbstoff s. Bebirugerbstoff.

Bebirin — Bebeerin [2]) — Eine nicht krystallisirbare organische Base, im Jahre 1834 von Dr. Rodie in Demarara in der Rinde eines dort wachsenden Baumes entdeckt, welcher von den englischen Colonisten *Sipeeri*, von den holländischen *Bebeeru* genannt wird, der später von Schomburgh als *Nectandra Rodiei* benannt ist. Maclagan untersuchte Rodie's Bebirin genauer und fand 1843, dass dasselbe

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. IX, p. 385.

[2]) Douglas Maclagan, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 106. — Douglas Maclagan u. Thomas Tilley, Philosoph. Magazin, Journ. of Science. Vol. XXVII, p. 186; Royal Society of Edinburgh Transactions, Vol. XV, part. III; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 105; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 247. — v. Planta, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 333; Philosoph. Magazin, T. IV [1.] p. 14; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LII, S. 287.

Digitized by Google

ein Gemenge von zwei basischen Körpern sei, die er Bebirin und Sipirin nannte; 1845 untersuchten Maclagan und Tilley das Bebirin genauer und gaben dafür die Formel $C_{35}H_{20}NO_6$, wonach das Bebirin mit dem Morphin nach dessen früherer Formel gleiche Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht haben sollte, ohne sonst mit ihm ähnliche Eigenschhften zu haben. Zuletzt ist es Planta gelungen, das Bebirin vollständig zu reinigen, und es ist dann genauer von ihm untersucht.

Formel des reinen Bebirins: $C_{38}H_{21}NO_6$ (Planta).

Der Bebirubaum ist in Demarara einheimisch, das Holz desselben ist sehr hart und schwer, es kommt zuweilen als Schiffsbauholz unter dem Namen *greenheart* nach England. Die zimmtbraune Rinde des Baumes hat einen bitteren und zusammenziehenden Geschmack, sie enthält neben 2,5 Procent der genannten Basen und neben Gerbstoff noch eine eigenthümliche Säure; der Samen enthält alle genannten Bestandtheile, ausserdem noch etwa 50 Procent Stärkmehl, was die Ausziehung der Basen und Säuren daraus erschwert.

Um die Alkaloide darzustellen, wird die Rinde mit Schwefelsäure haltendem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit abgedampft, dann filtrirt und mit Ammoniak gefällt, wodurch sich Bebirin mit Sipirin und Gerbstoff niederschlägt. Der getrocknete Niederschlag wird dann in Wasser mit wenig Säure gelöst und mit Thierkohle entfärbt; die jetzt hellgelbe Lösung giebt mit Ammoniak einen weisslichen Niederschlag, der fast reines Bebirin und Sipirin enthält. — Da durch Behandlung mit Thierkohle immer ein Theil der Basen verloren geht, so ist es besser, den zuerst erhaltenen grauen Niederschlag noch feucht mit Bleioxyd oder Kalkhydrat zusammenzureiben, das Gemenge im Wasserbade zu trocknen und mit Alkohol auszuziehen, aus welcher Lösung durch Verdampfen die beiden Basen gemengt erhalten werden. Um sie zu trennen, werden sie zerrieben und wiederholt mit Aether behandelt, bis dieser nichts mehr löst; der Aether nimmt Bebirin auf und lässt das Sipirin ungelöst zurück; beim Verdampfen der Lösung bleibt dann das Bebirin zurück, worauf es nöthigenfalls in Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt wird. Es kommt zuweilen auch unreines schwefelsaures Bebirin und Sipirin gemengt als Bebirinsulphat im Handel vor, die Salze können daraus durch die Behandlung mit Ammoniak und Bleioxyd, Eintrocknen, Behandeln mit Alkohol und Extrahiren der eingedampften Lösung mit Aether, wie oben angegeben, gereinigt und getrennt werden (Maclagan und Tilley).

Das so dargestellte Bebirin ward früher (von Maclagan und Tilley) als rein untersucht und beschrieben, es enthält aber noch fremdartige Substanzen, besonders Gerbsäure, und unterscheidet sich von reinem Bebirin dadurch, dass es gelblich ist, sich nicht vollständig in Essigsäure löst, und längere Zeit im Wasserbade erhitzt, sich färbt und zuletzt selbst schwarzbraun wird und dann in dem Maasse an Gewicht zunimmt, wie die Farbe dunkeler wird (v. Planta).

Um das Bebirin vollständig zu reinigen, wird es in Essigsäure gelöst, das Filtrat mit essigsaurem Blei vermischt und nun das Gemenge mit kaustischem Kali gefällt; der mit kaltem Wasser wohl ausgewaschene Niederschlag wird dann mit Aether vollständig ausgezogen; beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt das Bebirin als ein hellgelber Syrup zurück, der in wenig starkem Alkohol gelöst wird, worauf man die alkoholische Lösung tropfenweise in eine grössere Menge Wasser

Digitized by Google

giesst; dabei scheidet sich dann, wenn das Wasser fortwährend gerührt wird, das reine Bebirin als ein flockiger Niederschlag ab; wird die alkoholische Lösung nicht sehr vorsichtig mit Wasser gemischt, oder wurde das Wasser zu der alkoholischen Lösung gesetzt, so wird das Bebirin als eine zusammengebackene Masse erhalten, die dann nicht vollständig ausgewaschen werden kann.

Das reine Bebirin ist ein vollkommen farb- und geruchloses amorphes Pulver, es ist luftbeständig und wird beim Reiben sehr stark elektrisch; es löst sich leicht in Alkohol oder Aether, besonders in der Wärme, ist dagegen in Wasser so gut wie unlöslich, so dass beim Mischen einer weingeistigen Lösung mit Wasser kaum eine Spur in Lösung bleibt. Die Lösung von Bebirin schmeckt anhaltend bitter, und reagirt alkalisch. Das bei 120° C. getrocknete Bebirin schmilzt bei 198° C. ohne an Gewicht abzunehmen zu einer glasigen Masse, in höherer Temperatur wird es zersetzt.

Das Bebirin löst sich in Essigsäure und Salzsäure vollständig auf, und bildet damit lösliche neutrale Salze, die nicht krystallisirbar sind, und deren Lösungen bitter schmecken. Es wird aus seinen Lösungen durch verdünnte Salpetersäure gefällt; durch Kochen mit Salpetersäure wird es in eine gelbe pulverige, der Pikrinsalpetersäure ähnliche Substanz verwandelt. Durch Erhitzen mit Chromsäure wird es in ein schwarzes Harz verwandelt; mit Kalihydrat erhitzt, giebt es kein Chinolin.

Das Bebirin hat grosse Aehnlichkeit mit dem Pelosin (s. d. Art.), kann jedoch nicht als identisch damit angesehen werden.

Das chlorwasserstoffsaure Bebirin ist leicht in Wasser löslich, die reinen und kohlensauren Alkalien fällen daraus die Base in weissen oder gelblichweissen schleimig suspendirten Flocken, ein Ueberschuss des Fällungsmittels, besonders der kohlensauren Salze, löst den Niederschlag wenig. Auch doppelt-kohlensaures und phosphorsaures Natron fällen das Bebirinsalz weiss; eine nicht zu verdünnte Lösung des salzsauren Bebirins wird ferner durch Jodkalium und Schwefelcyankalium weiss, durch Jodtinctur kermesbraun, und durch Pikrinsalpetersäure gelb gefällt; Jodsäure färbt die Lösung hellroth, die Farbe wird aber rasch dunkeler. Quecksilberchlorid fällt das salzsaure Bebirin weiss, Zusatz von wenig Salzsäure oder Salmiak vermehrt den Niederschlag, grössere Mengen von beiden lösen ihn; durch Kochen mit Wasser wird er in eine harzartige Masse verwandelt (Hinterberger). Kalium-Quecksilberjodid giebt einen blassgelben in Salzsäure unlöslichen Niederschlag; Natrium-Iridiumchlorid giebt einen ockerfarbenen, in Salzsäure leicht löslichen, Goldchlorid einen rothbraunen, Platinchlorid einen blassgelben Niederschlag, beide sind in Salzsäure kaum löslich; Gallustinctur giebt auf Zusatz von Salzsäure einen dichten, in überschüssiger Säure nicht merkbar löslichen Niederschlag.

Wird chlorwasserstoffsaures Bebirin zu einer verdünnten Lösung von Platinchlorid gesetzt, so entsteht ein blassorangegelber durchaus unkrystallinischer Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich ist, und bei 120° C. getrocknet, die Zusammensetzung $C_{38}H_{21}NO_6 . HCl + PtCl_2$ hat. Auch Galläpfeltinctur fällt das salzsaure Bebirin weiss.

Das Bebirin ist als schwefelsaures Salz in unreinem Zustande von Dr. Rodie mit Erfolg als Heilmittel bei Wechselfiebern angewendet;

Digitized by Google

odie glaubt sogar, dass es noch wirksamer sei als das Chininsalz; enn diese Annahme nun auch sich nicht ganz bestätigt hat, so hat es ch doch jedenfalls als wirksam gezeigt. *Fe.*

Bebirugerbstoff ist der in der Rinde und im Samen von ebiru gefundene nicht näher untersuchte Gerbstoff genannt.

Bebirusäure, Bebirinsäure, Bebeerinsäure[1]). Eine rganische Säure, welche in der Rinde und im Samen von Bebiru *Nectandra Rodiei*) sich neben organischen Basen und einem Gerbstoff ndet, der dem in den Chinarinden enthaltenen ähnlich sein soll. Die ebirusäure ist von Maclagan 1845 entdeckt, aber noch nicht der lementaranalyse unterworfen.

Man gewinnt diese Säure aus dem wässerigen, mit Hülfe von Esgsäure bereiteten Auszug der Rinde oder dem wässerigen Auszug des amens; nachdem mit Ammoniak die Basen abgeschieden sind, wird ie Flüssigkeit mit Barytsalz gefällt, der Niederschlag einige Mal mit Vasser abgewaschen, dann in siedendem Wasser gelöst und daraus umrystallisirt; das beinahe farblose Salz wird wieder in Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, dieser Niederchlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung im Vauum abgedampft; man erhält dann eine braune Masse, aus welcher Aether die reine Säure aufnimmt und einen braunen färbenden Stoff zurücklässt. — Beim Verdunsten der Aetherlösung bleibt endlich die Säure als eine weisse krystallinische Masse von Wachsglanz zurück; die Säure zerfliesst bald an der Luft, sie schmilzt bei 150° C.; bei 200° C. sublimirt sie in Büscheln von weissen Nadeln.

Die Bebirusäure giebt mit Kali und Natron zerfliessliche, in Alkohol lösliche Salze, dieselben fällen die Salze der alkalischen Erden und das essigsaure Bleioxyd; das bebirusaure Blei ist etwas löslich in Alkohol. *Fe.*

Beckit. Das so genannte Mineral von Paynton in Devonshire in England ist, nach Kenngott[2]), nichts weiter als eine in eine chalcedon- oder hornsteinartige Quarzvarietät versteinerte Coralle, eingewachsen in dichtem grauen Kalkstein. *Kt.*

Beenöl s. Behenöl.

Beeren, persische, heissen im Handel zuweilen die Gelbbeeren überhaupt, zuweilen eine besondere aus dem Orient kommende Sorte derselben (s. Gelbbeeren 1ste Aufl. Bd. III, S. 428).

Beerenroth. Der in verschiedenen rothen Beeren, den Johannisbeeren u. a. m. enthaltene rothe Farbstoff; er ist nicht näher untersucht; nach Berzelius soll er identisch sein mit Blattroth (s. d. Art.).

Beerensäure oder Fruchtsäure nannte Scheele anfänglich die in den beerenartigen Früchten, wie Johannisbeeren, Vogel-

---

[1]) Der von Maclagan gewählte Name Bebirinsäure scheint weniger passend als der von Berzelius in seinem Lehrbuch (Bd. IV, S. 511) angenommene Bebirusäure, da wir keine Ursache haben, anzunehmen, dass die Säure aus dem Bebirin gebildet ist. — [2]) Uebersicht mineral. Forschung. 1853, S. 102.

Digitized by Google

beeren u. s. w., enthaltene Säure; wir wissen jetzt, dass in diesen Früchten Aepfelsäure, Weinsäure, Citronsäure u. s. w. vorkommen, und zwar wohl immer mehrere derselben gleichzeitig. *Fe.*

Beguin's flüchtiger Geist, *Spiritus sulphuris Beguini*, im Wesentlichen eine Lösung von Mehrfach-Schwefelammonium (s. unter Ammoniumsulfurete Bd. I, S. 753).

Behenmargarinsäure s. Behensäure.

Behenöl [1]) Die Behennüsse, *Nuces Behen*, auch wohl *Balani hyrepsicae* oder *Glandes unguentariae* genannt, die Samen von *Moringa nux Behen Dess.* (*Guilandina Moringa Lin.* oder *Moringa oleifera Lam.*) sind von der Grösse einer Haselnuss, grau, dreikantig, nicht geflügelt; sie haben einen bitteren Geschmack und wirken purgirend. Diese Nüsse geben durch Auspressen etwa 25 Procent eines dem Olivenöl ähnlichen fetten Oels, das *Oleum balatinum*, *balaninum* oder *balzaninum*, weshalb die Bäume vor einigen Jahren in Westindien in grösster Ausdehnung angepflanzt sind.

Das durch Auspressen gewonnene fette Behenöl ist geruchlos, hat einen süssen Geschmack ähnlich wie reines Olivenöl; es ist weiss oder schwach gelblich, bei + 15° C. noch dickflüssig, erst bei 25° C. wird es ganz flüssig, bei Wintertemperatur ist es fest; es hat ein specif. Gewicht von 0,912; das Oel reagirt neutral, es wird selbst in der Wärme an der Luft nur langsam ranzig und eignet sich deshalb für vielfache Zwecke, besonders zum Hausgebrauch; in Frankreich und Italien dient es zur Ausziehung von wohlriechenden Pflanzenstoffen, wie überhaupt für Parfümerien, in Indien wird es bei Rheumatismen als Einreibungsmittel gebraucht.

Das Oel ist ein Gemenge verschiedener Glyceride, es wird durch längeres Kochen mit starker Kalilauge vollständig verseift. Aus dem durch Zersetzung der Seife mittelst Salzsäure erhaltenen Gemenge von fetten Säuren lassen sich vier verschiedene unterscheiden: 1) eine in starkem Weingeist lösliche, in gewöhnlichem Weingeist unlösliche fette Säure, welche bei 83° C. schmilzt, und nach einer Analyse 81,6 Kohlenstoff und 13,8 Wasserstoff enthält (was etwa der Formel $C_{90}H_{90}O_4$ entsprechen würde), wegen Mangel an Material aber nicht weiter untersucht ist; 2) eine eigenthümliche, der Stearinsäure ähnliche Säure, die Behensäure (s. d. Art.); 3) Margarinsäure. Schmelzpunkt (59° bis 60° C.), nach der Zusammensetzung des Hydrats und des Bleisalzes identisch mit der gewöhnlichen Margarinsäure; 4) Oelsäure, welche, nach der von Gottlieb angegebenen Methode gereinigt, unverbunden, wie in dem damit dargestellten Barytsalz die gleiche Zusammensetzung mit der aus Olivenöl und anderen Fetten dargestellten Oelsäure zeigt (Voelcker). Ein anderes Behenöl, welches von *Moringa aptera* stammen soll, gab bei der Verseifung vier nicht flüchtige und keine flüchtige fette Säuren, nämlich: gewöhnliche Stearinsäure und gewöhnliche Margarinsäure, und zwei eigenthümliche Säuren, die Behensäure (Behenmargarinsäure), welche aber von der von Voelcker so genannten Säure verschieden ist (s. d. folgenden

---

[1]) Scheidkund. Onderzoek. Bd. III, S. 545; Journ. f. prakt. Chem., Bd. XXXIX. S. 351; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 342 und 346.

Digitized by Google

Art.), und eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige fette Säure, die Moringasäure (s. d. Art.) (Walter). *Fe.*

Behensäure. Mit dem gleichen Namen bezeichnen Voelker und Walter zwei verschiedene fette Säuren, welche sie aus Behenöl (s. d. Art.) darstellten, der Erstere aus einem Oel von *Moringa oleifera*, Walter aus einem Oel von *Moringa aptera*. Es muss durch weitere Untersuchungen erst aufgeklärt werden, ob beide Oele wirklich von den angegebenen Pflanzen stammten, und ob die Säuren eigenthümlich sind. Einstweilen kann man ihren Eigenschaften nach die von Walter untersuchte Behensäure als Behenmargarinsäure von der schwerer schmelzbaren Säure Voelcker's, der Behenstearinsäure, unterscheiden.

Behenmargarinsäure[1]) ward in dem Behenöl von *Moringa aptera* neben Moringasäure und gewöhnlicher Stearin- und Margarinsäure von Walter aufgefunden, er hielt sie für eigenthümlich, und fand dafür die Formel $HO . C_{30} H_{29} O_3$. Heintz[2]) erklärte zuerst diese Behensäure für identisch mit der von ihm aus dem Wallrath dargestellten Cetinsäure, später glaubte er, von der Ansicht ausgehend, dass allen Fettsäurehydraten die Formel $C_{4n} H_{4n} O_4$ zukommt, annehmen zu müssen, dass die Cetinsäure nur ein Gemenge anderer Fettsäuren sei, und er hält daher auch die Behenmargarinsäure für ein Gemenge von Palmitinsäure und Myristinsäure. Weitere Untersuchungen haben hier zu entscheiden.

Durch Verseifung des Behenöls, Zersetzung der Seife mit Säure und Umkrystallisiren der Fettsäuren aus Alkohol erhält man zuletzt die Behensäure in voluminösen warzenförmigen Massen. Die Säure ist nur in geringer Menge in dem Oel enthalten, sie ist weiss, schmilzt constant bei 52° bis 55° C., löst sich leicht in Alkohol, leichter als Margarinsäure, welcher sie sonst in ihren Eigenschaften sehr ähnlich ist.

Behenmargarinsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{30} H_{29} O_3$. Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die Lösung der Behensäure in absolutem Weingeist dargestellt, ist krystallinisch, schmilzt schon durch die Handwärme.

Behenstearinsäure. Von Voelcker 1846 im Behenöl entdeckt, eine der Stearinsäure nahe stehende fette Säure.

Formel: $HO . C_{42} H_{41} O_3$ nach Voelcker,
" $HO . C_{44} H_{43} O_3$ nach Strecker.

Die von Voelcker angestellten Analysen stimmen im Ganzen besser zu der Strecker'schen Formel, weshalb wir dieser den Vorzug geben.

Um aus den fetten Säuren des Behenöls die Behenstearinsäure abzuscheiden, wird das durch Zersetzung der Seife mit Salzsäure erhaltene Gemenge zuerst zwischen Fliesspapier ausgepresst, wobei man auf 100 Thle. Oel 17 Thle. fester fetter Säure erhält, welche aus gewöhnlichem Alhohol krystallisirt wird. Die aus der heissen Lösung zuerst sich abscheidende Säure wird für sich gesammelt, dann sammelt man diejenigen Säuren gesondert, welche vor, und diejenige, welche nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit sich abscheiden; durch

---

[1]) Compt. rend. T. XXII, p. 143.; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 271.
[2]) Pogg. Annal. Bd. LXXXVII, S. 553 und Bd. XCII, S. 601.

Digitized by Google

6- bis 8maliges Wiederholen dieses Verfahrens erhält man reine Behenstearinsäure neben gewöhnlicher Margarinsäure. Die Behenstearinsäure ist weiss krystallinisch, sie schmilzt bei 76° C. und erstarrt bei 70° bis 72° C. zu einer glänzend weissen, nadelförmig krystallinischen Masse, welche sich zu Pulver reiben lässt, in Alkohol löslich ist und mit der Stearinsäure grosse Aehnlichkeit hat, sich aber durch Schmelzpunkt und Zusammensetzung von ihr unterscheidet.

Behenstearinsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{44}H_{43}O_3$. Man löst die fette Säure in absolutem Weingeist und sättigt die Lösung in der Wärme mit Salzsäuregas. Durch Erwärmen und Schütteln mit Wasser wird die Salzsäure entfernt, wobei die Aetherverbindung sich abscheidet. Der behenstearinsaure Aether ist krystallinisch, fast durchsichtig, er schmilzt bei 48° bis 49° C., durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird er in Behensäure und Alkohol zerlegt.

Behenstearinsaurer Baryt: $BaO . C_{44}H_{43}O_3$. Das durch Fällen des Natronsalzes mit Chlorbarium erhaltene Salz ist dem stearinsauren Baryt sehr ähnlich.

Behenstearinsaures Bleioxyd: $PbO . C_{44}H_{43}O_3$, entsteht durch Fällen der Natronseife mit essigsaurem Blei in alkoholischer Lösung.

Behenstearinsaures Natron: $NaO . C_{44}H_{43}O_3$. Man verseift die Säure mit überschüssigem kohlensauren Natron, verdampft die Lösung zur Trockne und trennt die Natronseife vom kohlensauren Natron durch absoluten Alkohol, worauf die alkoholische Lösung im Wasserbade eingetrocknet wird. Das Natronsalz ist in Wasser und Weingeist löslich; die alkoholische Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einer Gallerte, aus welcher (nicht bei längerem Stehen wie bei der gewöhnlichen Stearinsäure, sondern erst) bei Zusatz von mehr Weingeist sich das Salz in krystallinischen Körnern abscheidet. *Fe.*

Behenstearinsäure, s. Behensäure.

Behyl u. Behynyl bezeichnen den als Radical der

Behylsäure oder

Behynylsäure oder Behenstearinsäure angenommenen Kohlenwasserstoff, $C_{44}H_{43}$ (Löwig).

Beifussöl, ein flüchtiges Oel, aus dem Beifusskraut (von *Artemisia vulgaris*, L.), durch Destillation mit Wasser gewonnen. Es ist von Butterconsistenz, grünlichgelb, schmeckt brennend, hinterher kühlend, siedet bei + 100° C., löst sich in Alkohol und Aether, aber nicht in wässerigen Alkalien. Von Salpetersäure wird es in ein braunes Harz verwandelt. Eine nähere Untersuchung über seine Bestandtheile fehlt. *Wp.*

Beilstein (Werner), Poenammu der Neuseeländer, Punammustein Blumenbach's, wird gewöhnlich für Nephrit gehalten. Nach Lichtenberg aber hat er ein höheres specif. Gewicht = 3,0 (Nephrit nach ihm = 2,655), auch ist er härter als jener. Vor dem Löthrohr ist er leichter schmelzbar als Nephrit, mit Blasenwerfen zu

Digitized by Google

einer bräunlichen Masse. In Ermangelung einer Analyse ist die Zusammenstellung mit Nephrit. *Kt.*

Beinbrech, Beinwell, Osteocolla, ein wegen seiner Form so benannter Tuffkalk, mit Ueberresten von Thieren und Pflanzen sich findend, nach G. Rose Aragonit enthaltend (s. Bd. II, S. 203).

Beindorff's Apparat. Ein von dem Zinngiesser Beindorff in Frankfurt a. M. zuerst dargestellter, später vielfach veränderter Dampfapparat (s. Dampfapparate).

Beinglas, Milchglas. Ein durch Zusatz von etwa 10 Proc. Knochen- oder Beinasche milchweisses, durchscheinendes Glas (s. unter Glas 1ste Aufl. Bd. III, S. 575).

Beinschwarz, Knochenkohle, Spodium, ist das Product, welches man erhält, wenn Knochen bei Luftabschluss bis zum Glühen erhitzt werden. Es entwickelt sich dabei eine grosse Menge sehr übelriechender Gase, empyreumatischer Oele und viel kohlensaures Ammoniak. Der Verbrauch der Knochenkohle in der Zuckerfabrication zum Entfärben und Entkalken des Saftes ist ein so massenhafter, dass die Verkohlung der Knochen jetzt meist in eigenen Fabriken stattfindet, und nur die Reinigung oder Wiederbelebung der schon gebrauchten Kohle in den Zuckersiedereien selbst vorgenommen zu werden pflegt. Im Wesentlichen ist die Knochenkohle ein inniges Gemenge fein vertheilter stickstoffhaltiger Kohle mit phosphorsaurem und etwas kohlensaurem Kalk. Es kommt besonders darauf an, dass möglichst viel Kohle in der Knochenerde vertheilt sei, dass aber dabei alle Poren geöffnet bleiben, somit weder die Hitze so weit getrieben werde, dass ein Sintern der Knochenmasse eintritt, noch dass organische Substanzen, welche vor der vollständigen Verkohlung schmelzen, Kohlentheile in dichter Masse zurücklassen, welche, wie z. B. Kohle von Zucker, fast wirkungslos ist. Man muss deshalb den Luftzutritt während der Verkohlung vollständig verhindern, damit keine Kohle verbrennen könne, und darf nur frische Knochen benutzen, welche nicht durch Fäulniss bei langem Liegen an der Luft oder in der Erde einen grossen Theil ihrer organischen Substanz verloren haben. Die Knochen werden gröblich zerschlagen und durch Auskochen mit Wasser von ihrem Fettgehalt befreiet, weil dieses eine geschmolzene Kohle liefern würde. Auch darf die Erhitzung nicht zu schnell stattfinden, weil sonst der sich bildende Theer nicht allmälig abdestillirt, sondern durch Bildung von geschmolzener glänzender Kohle die Poren verstopft und ein weniger werthvolles Product liefert.

Frische Knochen enthalten in 100 Theilen ungefähr 50 Theile organischer Materie, bestehend aus 32 Thln. organischen Gewebes, 9 Thln. Fett, 1 Thl. Eiweiss, Gefässen u. s. w. und 8 Thln. Wasser; ferner etwa 50 Thle. unorganischer Materie, wovon 38 Thle. basischphosphorsaurer Kalk, 2 Thle. phosphorsaure Magnesia, 8 Thle. kohlensaurer Kalk, 2 Thle. verschiedene andere Salze ausmachen. Die Ausbeute an Knochenkohle schwankt zwischen 30 und 60 Procent, je nach Beschaffenheit der Knochen. Man sortirt daher in guten Fabriken die Knochen, verwendet Rippen, Wirbel, Köpfe zur Leimbereitung, da sie nur wenig und schlechte, leicht zerbrechliche Kohle liefern, und

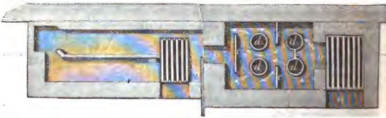
Digitized by Google

benutzt für die Knochenkohle nur die festen dichten Röhrenknochen, welche circa 60 Procent ihres Gewichtes Kohle, die auf 9 Thle. phosphorsauren Kalk 1 bis $1^1/_4$ Thl. Kohlenstoff enthält, hinterlassen.

Man führt die Verkohlung in zwei wesentlich verschiedenen Apparaten aus, die beide gewisse Vorzüge haben. Früher benutzte man vielfältig gusseiserne Röhren, von denen man mehrere, ähnlich den Leuchtgasretorten, in ein Feuer legte, mit Knochen beschickte, die sich entwickelnden Dämpfe durch Röhren ableitete, möglichst condensirte, um Ammoniak und thierisches brenzliches Oel zu gewinnen, die uncondensirbaren Gase aber in das Feuer leitete und zu verbrennen suchte. Sobald die Gasentwickelung vollständig beendet, öffnete man die Retorten, zog die glühenden Kohlen in Büchsen von Eisenblech, die dicht verschlossen werden konnten, um sie darin vor dem Luftzutritt geschützt erkalten zu lassen. Man hat fast überall diesen Apparat aufgegeben, weil sehr leicht Verstopfungen in den Röhren durch das kohlensaure Ammoniak eintritt, der gewonnene Theer nebst dem Ammoniak den complicirteren Apparat nicht bezahlt macht und die Verbrennung des ganzen Theers den Aufwand an Brennmaterial sehr vermindert, namentlich bei grosser Fabrication. Die Ersparung von Brennmaterial bei diesen Einrichtungen ist gross, da die Heizung eine con-

Fig. 70.

Fig. 71.



tinuirliche ist, und man hat diesen Vortheil beizubehalten gesucht, indem man den obigen Ofen, Fig. 70, in der technischen Werkstatt in Hohenheim construirte[1]).

[1]) Otto, Lehrb. d. landwirthschaftl. Gew., 4. Aufl., S. 598.

Digitized by Google

Vier aufrechtstehende Cylinder von Gusseisen sind in der aus Fig. 71 ersichtlichen Weise eingemauert und werden von dem auf dem Rost *a* brennenden Feuer möglichst gleichförmig umspült. Die untere Oeffnung der Cylinder wird durch die Schieber *f f*, Fig. 70, geschlossen, die Knochen oben eingeschüttet, die Deckel *g g* dicht aufgesetzt. Die beim Erhitzen sich entwickelnden Gase und Dämpfe gelangen durch das gemeinschaftliche Rohr *o* bei *b* in den Feuerungsraum und verbrennen dort vollständig. Wenn die Gasentwickelung aufhört und durch die Oeffnungen *p* das vollständige Glühen der Cylinder bemerkt wird, zieht man die Schieber *f f* auf, die Knochenkohle fällt in die bei *h* untergesetzten Dampfbüchsen, worin sie bis zur Vollendung der Verkohlung der nächsten Beschickung bei Luftabschluss hinreichend abkühlt, um alsdann entleert zu werden. Die abgehende Hitze kann man benutzen, um auf den Platten *k k* feuchte Kohle zu trocknen. Dieser Apparat hat mit dem zuerst beschriebenen und mit allen mit continuirlicher Feuerung arbeitenden den Fehler gemein, dass die Erhitzung der frisch eingefüllten Knochen zu rasch geschieht und durch Verkohlung des sich bildenden Theers viel Glanzkohle gebildet wird.

Deshalb findet man auch in vielen grossen Fabriken Oefen mit unterbrochener Heizung im Gebrauch. Es sind Flammöfen, auf deren Sohle man eine grosse Menge gusseiserner oder aus Chamottmasse geformter Töpfe stellt, von etwa 1 Fuss Durchmesser und 16 Zoll Höhe, welche mit Knochen gefüllt und mit Deckeln, die mit Thon verstrichen werden, versehen sind. Manche stellen sechs solcher Töpfe aufeinander, wo dann immer der obere als Deckel für den unteren dient. Die gleichmässige Erhitzung wird dann aber schwierig, die Anwendung der Thontöpfe unmöglich, und doch liefern letztere die schönste Kohle und die reichste Ausbeute. Wenn der Ofen so eingerichtet ist, dass während der stärksten Entwickelung brennbarer Dämpfe durch kleine Schieber Luft in den Ofen eingelassen werden kann, so findet bei guter Regulirung eine ziemlich vollständige Verbrennung der Gase statt. Da aber die etwa unverbrannt entweichenden Dämpfe sehr lästig bis auf weite Entfernung hin durch ihren ekelhaften Geruch werden, sollte man verlangen, dass bei allen Knochenbrennereien die entwickelten Gase und Dämpfe sämmtlich, ehe sie zur Esse gelangen, noch durch ein mit Flamme brennendes Feuer unter Zutritt frischer Luft geleitet würden. Je grösser die Verkohlungsöfen, desto geringer ist der Brennmaterialverbrauch. Dass alle organische Materie vollständig verkohlt sein muss, ehe man die Oefen öffnet und die Töpfe herauszieht, versteht sich von selbst, denn nicht vollständig gebrannte Knochen geben an Flüssigkeiten eine braune übelriechende Substanz ab. Sobald keine Gase mehr sich aus den Töpfen entwickeln, bricht man den Ofen auf, zieht die Töpfe mit langen eisernen Haken heraus, schiebt andere bereits gefüllte und mit gut verstrichenem Deckel versehene ein, verstreicht die Thür und feuert wieder stärker. Während des Brennens dieser zweiten Partie kühlen die ersten Töpfe bald ab, werden dann geöffnet, entleert und frisch beschickt für die nächste Operation, die je nach der Grösse der Töpfe circa 4 Stunden in Anspruch nimmt. Die erhaltene Knochenkohle, von sammetschwarzer, nicht glänzender Farbe, muss nun zerkleinert, aber nicht in feines Pulver verwandelt werden, da das letztere nur geringeren Werth als schwarze Farbe oder Düngermaterial hat, die Zuckerfabrikanten aber die Knochenkohle in Form von kleinen Stückchen,

von Linsen- bis Stecknadelkopfgrösse verlangen. Man erreicht dies, indem man die Kohle durch ein System von sechs Paar cannelirten eisernen Walzen gehen lässt, von denen jedes folgende Paar immer enger gestellt ist. Die Walzen sind so gerichtet, dass die erhabenen Ringe der einen immer etwas in die Vertiefungen der anderen Walze eingreifen.

Der Knochenkohle, welche zur Entfärbung und Entkalkung des Zuckersaftes gedient hat, kann durch eine richtige Behandlung ihre ursprüngliche Wirkungsfähigkeit wiedergegeben, sie kann wiederbelebt werden und findet dabei etwa nur ein Verlust von 4 bis 5 Proc. statt. Dieser Process zerfällt in vier Operationen:

1. das Säuren oder Entfernung des Kalküberschusses;
2. das Gähren oder Faulen, die Löslichmachung der aufgenommenen organischen Stoffe durch Gährung;
3. das Waschen;
4. das Glühen.

Sobald die Knochenkohle von dem Filter kommt, bringt man sie in grosse hölzerne Bottiche und übergiesst sie mit ohngefähr 30° C. warmem Wasser, dem man etwa $^1/_{70}$ Salzsäure vorher zugemengt hat. So verdünnte Säure löst sehr leicht den von der Kohle aus den Säften aufgenommenen kaustischen Kalk, und gerade deshalb ist es wichtig, die wiederzubelebende Kohle sofort zu entkalken und nicht an der Luft liegen zu lassen. Nach etwa einer Viertelstunde zieht man das angesäuerte Wasser vollständig ab, giebt nochmals eine geringe Menge, etwa $^1/_{10}$ der anfangs angewandten Menge Säure hinzu und giesst es wieder auf. Die öftere Wiederholung des vollständigen Abziehens und Aufgiessens der angesäuerten Flüssigkeit ist erforderlich, damit alle Theile der Kohle davon berührt und gleichmässig gewaschen werden, was leicht durch sich entwickelnde und in der Kohle haftende Kohlensäureblasen verhindert wird. Je nachdem die Kohle mehr oder minder kalkhaltig war, muss die Menge der Salzsäure bemessen werden, und Schatten[1]) hat zu dem Zwecke ein bequemes Verfahren ermittelt und beschrieben. Jedenfalls darf der Kohle aber nicht aller Kalkgehalt entzogen werden, weil sonst die Säure zuerst auch den in den Knochen enthalten gewesenen kohlensauren Kalk, dann auch phosphorsauren Kalk löst, dadurch die Festigkeit der Kohle zerstört, wodurch nicht allein viel Abgang verursacht wird, sondern auch der Uebelstand entsteht, dass der Saft nicht klar filtrirt, sondern feine Kohlentheilchen mitreisst, die den Zucker grau und unansehnlich machen.

Je weniger Kalk die Kohle enthält, desto mehr kann sie in einem sehr rasch steigenden Verhältniss dem durchfiltrirenden Safte Kalk entziehen, so dass bei 0 Proc. Kalkgehalt $2^1/_8$ Proc.,

„ 5 „ „ $1^3/_5$ „

„ 11 „ „ nur $^1/_2$ „

Kalk von der Kohle dem Saft entzogen wird. Man pflegt jedoch in der Praxis der Kohle 2 bis 3 Proc. Kalkgehalt zu belassen, um nicht in den oben gerügten Fehler der Zerstörung durch zu viel Säure zu verfallen.

Die entkalkte Kohle wird mit warmem Wasser abgewaschen und

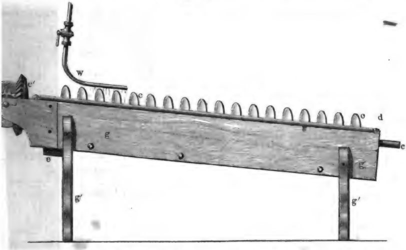
---

[1]) Verhandlg. d. Vereins f. Beförd. d. Gewerbfl. in Preussen 1844, S. 186 ff.; Dingler, polyt. Journ. Bd. XCV, S. 104 u. 127.

Digitized by Google

ntweder in warmem Wasser stehen gelassen oder, feucht auf Haufen ;eworfen, der bald eintretenden Gährung überlassen. Im ersteren Falle, ›ei der sogenannten nassen Gährung, verläuft der Process schneller ınd ist meist in acht Tagen vollendet, entwickelt aber sehr unangeıehm riechende Gase. Bei der trockenen Gährung, wo ein vollständiger Luftzutritt möglich, ist die Zersetzung mehr Verwesung als Fäulniss, ›s entwickeln sich keine so übelriechende Producte, aber sie dauert etwa loppelt so lange, scheint jedoch dafür auch eine vollständigere Zerıetzung der organischen Materie zu bewirken. Nach vollendeter Gähung muss die Kohle vollkommen ausgewaschen werden. Man hat empfohlen, die Kohle zuerst nochmals mit saurem Wasser abzuwaschen, auch wohl sie vor dem Waschen mit heissen Wasserdämpfen zu dämpfen. Beides scheint nicht zu loben, denn filtrirt man das auf der Kohle stehende gegohrene Wasser ab, oder wäscht sie mit wenig lauwarmem Wasser aus und erhitzt diese Flüssigkeit zum Sieden, so trübt sie sich, ebenso wird dieselbe durch Salzsäure schwach getrübt. Dieser Versuch scheint zu beweisen, dass man die gegohrene Kohle nur mit lauwarmem Wasser auswaschen, dann mit heissen Wasserdämpfen erhitzen, auf die später zu beschreibenden Trockenplatten und von da in die Glühcylinder bringen soll. Das Dämpfen vor dem Trocknen beschleunigt diesen Theil der Operation ganz ausserordentlich. Bei dem Waschen ist vorzüglich neben der Entfernung aller löslichen Bestandtheile darauf zu achten, dass die Kohle durch mechanische Reibung nicht zu viel verliere. Am meisten wird hierzu folgende Vorrichtung benutzt.

Fig. 72.

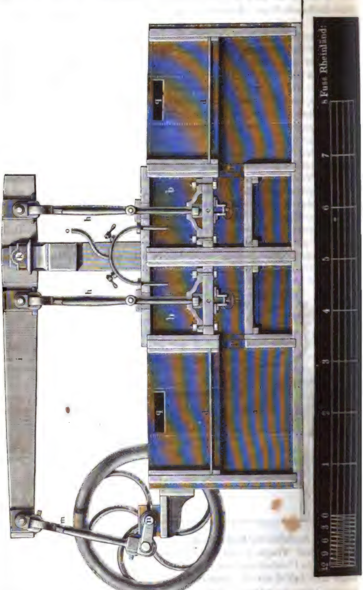


Eine Archimedische Schnecke liegt in einem offenen, etwas geneigt aufgestellten Troge g und wird durch die Riemenscheibe a und die Räder bc in Umdrehung versetzt. Die gegohrne zu waschende Knochenkohle fällt bei d auf die Archimedische Schraube und wird durch diese bergauf bewegt, während durch das Rohr bei w das Wasser einfliesst. Das frische Wasser trifft so zuerst die Kohle, welche bereits während der ganzen Bewegung in der Schnecke von ablaufendem Wasser ge-

waschen wurde, also fast rein ist. Die völlig gewaschene Kohle fällt bei *e* heraus, wird nun gedämpft, getrocknet und geglüht.

Eine andere Waschmaschine von Kutscher[1]), Fig. 73, wird we-

Fig. 73.



[1]) Otto, landwirth. Gewerbe, 4. Auflage, Nachträge S. 902.

Digitized by Google

gen ihrer geringen Zerreibung der Kohle sehr gelobt. In dem langen, aus eichenen Bohlen gebildeten Kasten, der in vier Abtheilungen getheilt ist, sind bei *d d* feine Drahtsiebe fest eingelegt und auf diese wird etwa 9 Zoll hoch die zu waschende Kohle geschüttet. Die Kolben *e* treiben bei ihrem Niedergange das durch das Rohr *o* einfliessende Wasser mit Heftigkeit durch *p* und die Drahtsiebe *d*, wodurch die Kohle etwas gehoben wird. Das Wasser läuft bei *q* so lange trübe ab, bis die Kohle vollständig ausgewaschen ist, worauf man die Maschine anhält, das Wasser aus *a* ablässt, die Kohle durch Wegnahme einer Welle der Seitenwand des Kastens leicht von den Sieben abzieht und

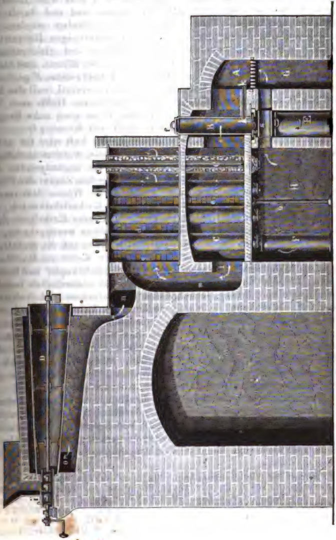


Fig. 74.

dieselben alsdann frisch beschickt. Durch die reingewaschene Kohle wird so lange Dampf geleitet, bis sich derselbe nicht mehr condensirt, dann wird die Kohle auf Trockenplatten geworfen, die von dem abziehenden Feuer des Glühofens geheizt werden, oder durch den Rumpf *h* (s. v. S. Fig. 74) in die Schnecke *i*, welche sie in die von der abgehenden Hitze des Glühofens umspülte, stets gedrehte eiserne Trommel *D* führt, woraus sie, völlig getrocknet, auf die Platte über den Glühcylindern fällt. Diese bestehen aus zwei oder drei 6 Zoll weiten Röhrenstücken, die an ihren Zusammensetzungsstellen von durchbohrten gusseisernen Platten, welche auf dünnen Gewölben liegen, getragen werden; in diese weiten Röhren sind centrisch 2 Zoll weite Röhren *c* eingesetzt, welche oben und unten geschlossen sind und durch drei Stifte oben und unten in ihrer centrischen Lage erhalten werden. Es füllt daher die Kohle nur den 2 Zoll weiten ringförmigen Röhrentheil, wie in *c* ersichtlich, wodurch ein sehr rasches und gleichmässiges Durchglühen der Kohle erzielt wird. Unten an den Röhren sind Schieber angebracht, welche das Entleeren in die Dämpfgefässe *F* gestatten. Man entleert stets nur die Hälfte des Inhaltes auf einmal, weil die Röhren *C* nur in der unteren Hälfte glühen, in der oberen Hälfte zum Vorwärmen dienen. Der Cylinder *B*, der, dem Feuer ganz nahe liegend, sehr stark erhitzt wird, dient zum Brennen frischer Knochen [1]).

Ein langes Liegen der Knochenkohle an der Luft wird für schädlich gehalten, weil sie zu viel Ammoniak aufnehme, welches nachtheilig auf den damit behandelten Zuckersaft wirke; ein ungenügendes Auswaschen lässt leicht Chlorcalcium zurück, welches dem Zucker die Eigenschaft feucht zu werden und keine gutklingende Waare darzustellen ertheilen kann; mit Recht aber fürchten die Zuckerfabrikanten sehr einen Schwefelsäuregehalt der Salzsäure, welche zum Entkalken dient, weil dadurch Gyps entsteht, der kaum ausgewaschen werden kann, dieser wird beim Glühen zu Schwefelcalcium, welches auf die metallenen Gefässe wirkt, worin der Zuckersaft mit der Kohle in Berührung kommt, es bildet sich höchst fein vertheiltes Schwefelkupfer und Schwefeleisen, die den Zucker sehr leicht färben und unansehnlich machen. Solche Kohle riecht beim Uebergiessen mit Salzsäure nach Schwefelwasserstoff. Man kann sie durch nochmaliges Behandeln nach dem Glühen mit durch Salzsäure sauer gemachtem Wasser, noch sicherer aber dadurch wieder herstellen, dass man sie vor dem Glühen mit heisser kohlensaurer Natronlösung, $^1/_2$ bis 1 Pfund auf den Centner Kohle, 6 bis 8 Stunden behandelt, sorgfältig wäscht, wo ein durch gelöste Farbstoffe sehr dunkelgefärbtes Wasser abläuft, dann wie gute Kohle durch Salzsäure entkalkt, wäscht, trocknet und glüht [2]).

Wie schon oben bemerkt, entzieht die Knochenkohle den neutralen oder sauren Lösungen nicht allein Farb- oder Riechstoffe (s. Art. Entfärben und Entfuseln), sondern auch Kalk und Kalksalze, sie ist deshalb zur Reinigung sehr kalkhaltigen Wassers vorgeschlagen worden [3]). Sie zersetzt aber auch viele Metallsalze, indem sie die Oxyde zurückhält [4])

---

[1]) S. über die Wiederbelebungsofen Otto landwirth. Gew., 4te Aufl., S. 606 und Nachträge S. 904 u. ff.; auch Walkhoff, Praktischer Rübenzuckerfabrikant. 1857. S. 179; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXV, S. 389; Champion, Dingler's polyt. Journ. Bd. CIX, S. 260. — [2]) Pelouze, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIV, S. 396. — [3]) Mozières, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXII, S. 438, und Bosse, Otto's ausführl. Lehrb., 4te Aufl., Bd. I, S. 657. — [4]) Chevallier, Dingler's

Digitized by Google

oder Metallsäuren theils absorbirt, theils indem sie dieselben reducirt. Auch Jod entzieht sie nicht allein seinen Lösungen, sondern auch seinen Salzen. Ebenso nimmt sie die Bitterstoffe, Zucker [1]), die organischen Alkaloide [2]) aus deren Lösungen auf. Man hat sie deshalb auch als Gegenmittel bei Vergiftungen empfohlen [3]) und zwar etwa 1 Loth für jeden Gran Gift, den man vermuthet (s. Kohle). *V.*

Beinwell s. Beinbrech.

Beize nennt man in den verschiedenen Gewerben Flüssigkeiten von sehr verschiedenen Eigenschaften, im Allgemeinen aber sind dies Lösungen saurer, salziger oder sonst scharfer Stoffe, mit welchen man verschiedene feste Substanzen benetzt oder durchtränkt, um ihnen dadurch gewisse Eigenschaften des Gefüges, der Farbe, des Geschmacks etc. zu ertheilen, die ihnen ursprünglich nicht zukommen, oder um sie zu nachfolgenden chemischen Operationen vorzubereiten. Bekannt ist, dass auch die Arbeit des Zusammenbringens der festen Substanzen mit solchen Flüssigkeiten das „Beizen" genannt wird. Man nennt z. B. Beize die Kochsalz und oft noch andere Stoffe enthaltende Brühe zum Einpökeln von Fleisch; der Gerber heisst Beize die saure Lohbrühe oder die durch Gährung von Roggenschrot, Mehl und Wasser hervorgebrachte saure Flüssigkeit, deren er sich bedient, um die Häute zu schwellen; Beize wird die saure Flüssigkeit genannt, die man braucht, um Messingblech oder Metallgegenstände, die vergoldet werden sollen, von dem durch das Ausglühen auf ihrer Oberfläche gebildeten Oxyd zu reinigen. Horn oder Haare färbt man durch Beizen d. h. Einlegen in Metallsalzlösungen (Quecksilber-, Silber-, Bleisalze), mit welchen sie durch Zersetzung der Salze (vermöge ihres Schwefelgehaltes) dunkele Farben annehmen. Holzbeizen nennt man Abkochungen von Farbhölzern oder Salzlösungen (oft mit Farbstoffaufgüssen gemischt), zum Zweck des oberflächlichen Färbens von Möbel- und anderen Nutzhölzern. Einer besonderen Erläuterung aber bedarf der Sinn, welcher von Färbern und Zeugdruckern mit dieser Bezeichnung verbunden wird.

Beizen, *mordants*, heissen in diesen Gewerben alle die Flüssigkeiten gewöhnlich salzartiger Natur, die dazu bestimmt sind, Farbstoffe auf den verschiedenen Arten von Spinnfasern durch das Mittel der chemischen Anziehung zu befestigen. Unter den so festgestellten Begriff fallen einzig nicht die sogenannten Aetzbeizen, mittelst welcher man die auf einem Zeugstück befindliche Beize oder selbst die schon darauf befestigten Farben entfernen will (s. Zeugdruck).

Ein kurzer und umfassender Ausdruck für die Wirkungsweise der Beizen läszt sich nicht geben, im Wesentlichen läuft diese aber darauf hinaus, dass sie die mit der Spinnfaser in Berührung kommenden Farbstoffe aus ihren Lösungen auf jene niederschlagen und in unlöslichen Zustand bringen.

Um die in Frage kommenden Vorgänge, so weit sie wissenschaft-

---

polyt. Journ. Bd. XCV, S. 129, ebendas. Esprit Bd. CXVIII. S. 45; bes. ebendas. Weppen Bd. XCVIII, S. 403; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 241 u. Bd. LIX, S. 354. — [1]) Ventzke, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXIX, S. 144. — [2]) Warrington, Dingler's polyt. Journ. Bd. XCIX, S. 58. Graham u. Hofmann. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 39. — [3]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXVI, S. 166.

Digitized by Google

lich verfolgbar sind, sich klar zu machen, hat man den ganzen Complex der Erscheinungen, der sich beim Zusammentreffen der thierischen oder vegetabilischen Faser mit der Beize einerseits und der Farbstofflösung andererseits ergiebt, in einzelne Reactionen zu zerlegen:

1. das Verhalten der als Beizmittel gebräuchlichen Salzlösungen gegen die Farbstoffe;

2. das Verhalten der Beizen gegen die Faser und die Veränderungen, die sie auf derselben durch die Behandlungsart erleiden;

3. das Verhalten der Farbstoffe gegen die Faser.

1. Sowohl die gewöhnlichen Abkochungen vieler Farbmaterialien, wie sie in der Färberei gebraucht werden, als die Lösungen der daraus abgeschiedenen reinen Farbstoffe, liefern, mit gewissen Salzlösungen zusammengebracht, gefärbte Niederschläge. Mehrere solcher Niederschläge werden im Grossen dargestellt und kommen unter dem Namen „Lacke" als Anstrichfarben im Handel vor. Sie haben hinsichtlich ihrer Zusammensetzung alle das Gemeinschaftliche, dass in ihnen die Basen der Salze, deren Lösung man mit der Farbstofflösung zusammengebracht hatte, verbunden mit dem Pigment enthalten sind. Die Metalloxyde, deren Salze zu Hervorbringung solcher Lacke sich eignen, sind besonders Alaunerde und Zinnoxyd. Diese Oxyde sind für sich weiss und die damit hervorgebrachten Lacke haben im Ganzen die Farbe der Pigmente, aus welchen sie gewonnen wurden, und liefern also mit rothem Farbstoff rothe, wenn auch nicht ganz gleich nuancirte, mit gelben Farbstoffen gelbe Lacke u. s. w. Die Salze des Eisenoxyds geben ebenfalls mit vielen Farbstofflösungen Niederschläge, deren Farbe indessen von der des Pflanzenpigments stark abweicht; zu eigentlichen Lacken werden deshalb Eisenoxydsalze nicht verwendet, weil die Niederschläge in der Regel wegen zu geringer Lebhaftigkeit der Farbe wenig geschätzt sind. Die Bildung dieser Niederschläge hängt von manchen Umständen ab; z. B. von der Natur der Säure, an welche die lackbildende Base gebunden ist, von dem Sättigungsverhältniss zwischen Säure und Base — von der Anwendung von Hitze (zuweilen bleibt das Gemisch von Salzlösung und Farbstoffaufguss bei gewöhnlicher Temperatur klar, der Niederschlag erfolgt aber durch Kochen) —, endlich bedarf es zuweilen eines Fällungsmittels, um die Basis niederzuschlagen, welche beim Niederfallen Farbstoff mit sich reisst — (Alaunlösung, mit gewissen Farbstoffkochungen gemischt, bleibt klar, und erst durch Zusatz von Alkali fällt der Alaunerdelack nieder).

Durch Einhalten einer dieser Bedingungen, namentlich der letzteren, können auch mit anderen Salzen als den erwähnten, lackartige Niederschläge hervorgebracht werden, so mit Magnesia-, Zink-, Blei-, Quecksilbersalzen. In die Technik sind diese indess kaum eingegangen. Wenn nach dem Gesagten die Bildung solch unlöslicher Lacke der Hauptvorgang ist, auf den wir die Wirkung der Beizen zurückführen müssen, so ist doch die Zahl der zu Beizen gebrauchten Metallsalze geringer als die, mit welchen man Lacke hervorzubringen im Stande wäre, da die Tauglichkeit eines Salzes noch abhängt von dem Verhalten der Salzlösung zur Faser und dem Verhalten der mit Salz getränkten Faser bei den weiteren Manipulationen.

2. Eine bei den mannigfaltigsten Operationen des Färbers und Zeugdruckers erkennbare Thatsache ist die, dass sich Wolle und Seide leich-

Digitized by Google

ter färben lassen, als Baumwolle und Leinwand. In den meisten Fällen ist dieser Unterschied bedingt von dem grossen Vermögen der Thierfasern, die als Beize wirksamen Salze aus ihren Lösungen aufzunehmen. Ob dies auf einer Flächenanziehung beruhe, oder in der chemischen Beschaffenheit der Seide und Wolle seinen Grund habe, ist nicht entschieden, gewiss aber ist, dass die letzte Ansicht bedeutende Vertreter fand, und dass man aus dieser Anschauung die vortheilhaften Wirkungen des Imprägnirens von Baumwolle mit thierischem Eiweiss vor dem Färben, sowie die der Kuhkothbäder in der Türkischrothfärberei mit Zuhülfenahme eines Namens „Animalisation" zu erklären suchte. Der Umstand, dass Wolle und Seide das grössere Anziehungsvermögen zum Unterschied von Baumwolle und Leinwand gegen eine Reihe der verschiedenartigsten Stoffe zeigen, dient jedenfalls der letztgenannten Ansicht nicht zur Stütze. Neuere Erfahrungen, die man über das Entfärbungsvermögen der Kohle und allgemein über deren Tauglichkeit als Filtrationsmittel gewonnen hat, beweisen, dass der Unterschied zwischen thierischen und Pflanzenkohlen viel geringer ist, als man früher annahm, dass der Grad der Wirkung vielmehr bei beiden von der Dichtigkeit, Vertheilung, Porosität, also von der Beschaffenheit der Oberfläche abhänge. Auch diese Warnehmungen machen es wahrscheinlich, dass die vortheilhaftere Rolle der Thierfasern in dem Färbungsprocess auf stärkere Flächenanziehung derselben zurückführbar sei. Wolle wird schon lange als Filtrationsmittel für Wasser gebraucht; dass sie in dieser Hinsicht nicht chemisch wirke, darf man wohl als unzweifelhaft annehmen.

Es zeigte sich bei Versuchen, die Roard und Thénard anstellten:

1. dass gut gereinigte Wolle sowohl als Seide aus einer Alaunlösung ziemlich beträchliche Mengen des Salzes anzog, indem die Lösung, die mit diesen Fasern längere Zeit in Berührung gelassen war, nach dem Abgiessen als salzärmer erkannt wurde;
2. dass hierbei keine Zersetzung des Alauns in ein gelöst bleibendes saures und ein an der Faser haftendes basisches Salz erfolgte;
3. dass zum Wiederauswaschen des unzersetzten Alauns zehn und mehr Aufgüsse von kochendem Wasser nöthig waren;
4. dass die nämlichen Erscheinungen bei Baumwolle und Leinwand nur in viel schwächerem Grade stattfanden.

Aehnlich wie der Alaun sollen sich Eisensalze und Zinnsalze verhalten. Behauptet wird — wir unserseits halten die für die Behauptung angerufenen experimentellen Belege als unzureichend — dass alle übrigen Salze nicht von der Faser aus ihren Lösungen abgeschieden werden, sondern nur in dem Verhältniss auf ihr haften bleiben, wie sie in dem Theil der Lösung, der auf der Faser eintrocknet, vorkommen. Auch sollen mehrere dieser Salze sich durch ihre Neigung zu krystallisiren sehr ungleichmässig auf der Faser absetzen.

Wenn trotz dieser Eigenthümlichkeit, die allen Alaunerdesalzen, Zinnoxydsalzen und Eisenoxydsalzen gegenüber sämmtlichen übrigen Metalloxydsalzen zukommt, der Alaun selten ohne weitere Zuthaten gebraucht wird, so hat dies darin seinen Grund, dass andere Alaunerdesalze noch günstiger wirken.

Wichtiger wohl als die erwähnte Eigenschaft dieser Salze, von der Faser unverändert aus Lösungen angezogen zu werden, ist folgendes Verhalten.

Digitized by Google

Das Zinnchlorid wird durch verschiedene Umstände, je nach der Art seiner Darstellung, schon durch Kochen seiner wässerigen Lösung, in niederfallendes Zinnoxydhydrat und Salzsäure zersetzt. Ersteres hält, wenn die Zersetzung auf der Faser selbst vorging, ziemlich fest auf derselben. Die leicht löslichen Eisenoxydulsalze werden durch Aufnahme von Sauerstoff in schwerlösliche basische Eisenoxydsalze umgewandelt, die ebenfalls fest an der Faser haften bleiben.

Es ist in dem Artikel Alaunbeize und Alaun, neutraler (s. Bd. I, S. 397 u. 399), angegeben, wie gewisse Thonerdesalze sehr leicht in basische schwerlösliche Verbindungen umgewandelt werden, sei es durch Verdunstung der Säure (Essigsäure), sei es durch Zerfallen der Lösungen in der Hitze.

Es ist also die Disposition zur Bildung schwer löslicher Salze, in Verbindung mit der Eigenschaft dieser Körper die Farbstoffe anzuziehen, welche die Alaunerde-, Zinnoxyd- und Eisenoxydsalze zu Beizmitmitteln besonders geeignet macht.

3. Was das Verhalten der Fasern zu den Farbstofflösungen betrifft, so werden die Farbstoffe seit langer Zeit unterschieden in substantive und adjective. Unter dem ersten dieser wenig charakteristischen Namen versteht man diejenigen, welche ohne Dazwischenkunft einer Beize sich auf der Faser befestigen, unter letzterem diejenigen, die einer solchen bedürfen.

Nicht ganz ohne Ausnahme, aber in der grossen Mehrzahl der Fälle, besteht der Unterschied der Farbstoffe, hinsichtlich ihres Verhaltens zur Faser, darin, dass die einen, auch ohne das Mittel der Lackbildung, in unlöslichen Zustand übergeführt werden und in diesem Zustande auf der Faser haftend gemacht werden können, die anderen nicht. Die Mehrzahl der organischen Farbstoffe, deren Lösungen in der Färberei dienen, werden aus den letzteren nicht durch eingelegte Wolle, Seide, Baumwolle etc. angezogen. Werden die Flocke, Gespinnste oder Gewebe, nachdem sie sich mit der Lösung vollgesogen, getrocknet, so mögen sie zwar gefärbt erscheinen, verlieren aber die Farbe wieder fast vollständig durch Auswaschen. Es giebt einige Farbstoffe, die, ohne zu den sogenannten substantiven gezählt zu werden, auch in das ungebeizte Zeug einfärben, aber so wenig intensiv, dass sie doch nie ohne gleichzeitiges Beizen zur Anwendung kommen. Aus Allem geht hervor, dass die Beize das nothwendige Mittelglied zwischen der grossen Mehrzahl der Farbstoffe und der damit zu färbenden Faser ist.

Das Zusammenbringen der Faser mit den Beizsalzen geschieht auf sehr verschiedene Weise. In der Färberei wird der Stoff oder das Garn gewöhnlich in die Auflösung des Beizmittels mehrere Stunden lang gelegt oder mehrere Male durchgezogen; seltener ist der Fall, dass die Farbstofflösung mit der Beize sich in dem nämlichen Bade finden, in welches dann die zu färbende Faser eingelegt, eingehängt oder mittelst eines Haspels durchgenommen wird. In der topischen Färberei, dem Zeugdruck, wird entweder der ganze Boden des Stückes gebeizt und nachher die Beize an einzelnen Stellen durch Aufdrucken sogenannter Aetzpappen (*enlevages*), das sind Lösungsmittel für die befestigte Beize, wieder weggenommen, um beim nachfolgenden Färben diese Stellen ungefärbt zu erhalten, oder, was der häufigere Fall ist, die Beize wird mit einem Verdickungsmittel, Gummilösung, Stärkekleister etc. gemengt auf die zu färbenden Stellen aufgedruckt, oder endlich die

Digitized by Google

Beize, das Verdickungsmittel und die Farbstofflösung werden zusammen gemischt und zusammen aufgedruckt. Dies sind die häufigst gebrauchten Methoden der Vereinigung der Faser mit dem Beizmittel; es gehört mehr in die Artikel Färberei und Zeugdruck, alle Verfahrungsarten aufzuzählen und zugleich die Vorrichtungen zu besprechen, die dabei dienen. Als Hülfsmittel für die Befestigung der Beize auf der Faser dient:

Erhitzung bei Wollfärberei), oder Trocknen (Verdunsten eines Theiles der Säure, z. B. bei essigsaurer Thonerde), oder aber Aussetzen an die Luft, um Oxydation der Basis zu bewirken (bei Eisenbeizen); endlich Passiren durch gewisse Bäder, wie z. B. Wasser mit Schlämmkreide oder Kuhkoth, Wasserglaslösung, Schmack- oder Gallusabkochung. Mehrere dieser Mittel haben indess, nach den freilich ziemlich willkürlichen Annahmen der Techniker, noch eine andere Rolle, nämlich die des Reinigens von überschüssiger Beize. Die Nothwendigkeit des Reinigens der gebeizten Zeuge vor dem Ausfärben ist leicht zu begreifen; bei den einfarbigen Stücken würde der nicht von der Faser aufgenommene Theil der Beize, ebenso wie der aufgenommene Theil, Farbstoff aus dem Färbebade niederschlagen, also Verlust veranlassen, bei nur stellenweise gebeizten Zeugen würde aber überdies ein Theil der nicht befestigten Beize in dem Färbebade wieder gelöst und mit Farbstoff in den Boden, d. h. den Theil des Zeuges einschlagen, den man ungefärbt erhalten wünscht. Das Reinigen geschieht häufig nur durch Waschen in kaltem oder heissem Wasser, namentlich ist dies Mittel angewandt und meist ausreichend, wo auf das Beizen nicht getrocknet werden muss. In der Druckerei wird nach dem Aufdrucken der Beize immer getrocknet; es ist nicht nur der mit der Faser verbundene Theil der Beize, sondern auch das Verdickungsmitmittel zu entfernen, ehe das mit Beize gedruckte Zeugstück in die Farbflotte kommt. Würde das Entfernen der überschüssigen Beize nur mit Wasser geschehen, so wäre Gefahr vorhanden, dass diese zum Theil sich in die ungebeizten Theile des Zeuges niederschlüge, deshalb ist gleichzeitig zu sorgen, dass sie schnell zerlegt und in einen Zustand übergeführt werde, in welchem sie die Faser nicht mehr imprägniren kann. Diesen Zweck erreicht man durch verschiedene Mittel, z. B. ein Kreidebad, ein Kleiebad, ein Kuhmistbad. Von der Wirkungsart des ersteren kann man sich leichter Rechenschaft geben, als von der der anderen. Kreide, z. B. mit Alaunlösung zusammengebracht, fällt unter Gypsbildung die Alaunerde. Als wirksames Princip im Kuhkoth hat man sehr verschiedene Bestandtheile angenommen, eine sehr hypothetische „Kuhkothsäure“, die phosphorsauren oder kieselsauren Salze und anderes, ohne sich auf beweisende Versuche für eine dieser Annahmen stützen zu können. Arsensaures Kali, oder das sogenannte *sel pour bousage*, das ist phosphorsaures Natron mit phosphorsaurem Kalk, oder endlich kieselsaures Alkali (Wasserglas), die sämmtlich neben oder anstatt Kuhkothbädern angewandt wurden oder noch angewendet werden, wirken vorzugsweise durch Fällung der Beizbasen, also des Eisenoxyds oder der Thonerde in Verbindung mit Arsensäure, Phosphorsäure, Kieselsäure. *By.*

Beleuchtung. Unter den verschiedenen Mitteln behufs künstlicher Lichterzeugung sind nur wenige zu Beleuchtungszwecken praktisch geworden. Es ist bekannt, dass bei dem Zusammentreffen der zwei ver-

Digitized by Google

schiedenen Arten des elektrischen Fluidums Licht entwickelt wird. Man hat in neuerer Zeit, namentlich in Frankreich, mehrfach versucht, das Licht, welches aus den in Kohlenspitzen endigenden Elektroden einer starken galvanischen Batterie ausströmt, als Beleuchtungsmittel zu gebrauchen, namentlich wo es sich darum handelte, grössere Plätze zu beleuchten, so bei Festlichkeiten, oder bei nächtlichen Arbeiten an grossen Bauten für eine grosse Anzahl Arbeiter. Bis jetzt kann man hier nur von Experimenten sprechen, nicht von wirklicher technischer Anwendung; der Preis und der Umstand, dass der elektrische Strom nicht leicht auf längere Zeit constant bleibt, bieten hier Schwierigkeiten; diese Beleuchtung soll gegenüber den gewöhnlichen Methoden ökonomisch sein, wo es sich darum handelt, einen grossen Platz überall gleich stark zu beleuchten, z. B. bei grösseren Arbeiten in der Nacht, oder unter Wasser, oder wo gleichzeitig für eine grosse Anzahl von Menschen hinreichend Licht geschafft werden soll. Auch Lacassagne und Thiers haben solche Lampen construirt [1]).

Eine bekannte Sache ist es, dass der Act der chemischen Vereinigung der verschiedensten Stoffe in der Regel mit Wärme- und nicht selten mit Lichtentwickelung verknüpft ist. Die grösste Zahl der in diese Gruppe gehörenden Erscheinungen sind Oxydationsvorgänge, Verbindungen von Grundstoffen oder zusammengesetzten Körpern mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft — Verbrennungen. Man kann in unzähligen Fällen die Beobachtung machen, dass sich der atmosphärische Sauerstoff mit anderen Stoffen vereinigen kann, ohne dass die geringste Lichterscheinung aufträte und dass selbst die Wärmeentbindung bei sehr vielen derartigen chemischen Processen so gering ist, dass sie nicht gemessen werden kann. Aber selbst von solchen Verbrennungserscheinungen, die mit Wärme- und Lichtentwickelung verknüpft sind, lassen sich nur die wenigsten im Beleuchtungswesen zu Nutzen ziehen.

Es wird den Massetheilchen eines Körpers durch Anhäufung grösserer Wärmemengen das Vermögen ertheilt, Licht auszustrahlen; den starren und tropfbaren Körpern, deren Massetheilchen näher aneinander gelagert sind als die der gasförmigen, wird das Vermögen des Leuchtens durch Erhitzung im höheren Grade zukommen als den luftförmigen Körpern. Man kann im Allgemeinen sagen, dass ein starrer Körper bis zu 500° C. erhitzt, rothglühend, bis zu 1000° C. erhitzt, weissglühend erscheint. Gase auch bis auf diese Temperatur erhitzt, werden dennoch sehr wenig leuchten. Das Wasserstoffgas liefert beim Verbrennen beträchtliche Wärme, dagegen wenig Licht; wird in das Gemisch brennenden Wasserstoffs mit Sauerstoff ein fester Körper, z. B. ein Kalkcylinder, gehalten und zum Glühen gebracht, so strahlt dieser bald höchst intensives weisses Licht aus, das nach dem Entdecker dieses Phänomens das Drumond'sche Licht genannt und zur Beleuchtung der Objecte vor dem sogenannten Hydro-Oxygengasmikroskop zu den *dissolving views* u. s. w. angewendet wird. Ein spiralförmig aufgewickelter dünner Platindraht in die gewöhnliche, bekanntlich schwach leuchtende Weingeistflamme gehalten, erscheint viel stärker leuchtend als die Flamme selbst.

Das stärkere Leuchten mancher Flammen schon für sich, ohne dass man starre Körper dareinhält, ist immer zurückführbar auf das Vorhan-

---

[1]) Vergl. Cosmos. par Moigno T. IX, p. 340 et 365; T. X, p. 342 et 417.

Digitized by Google

densein eines glühenden, feinvertheilten, in der Flamme befindlichen festen Körpers, sei dies ein brennbarer noch unverbrannter Stoff oder ein Product der Verbrennung selbst. Das starke Leuchten des brennenden Phosphors kommt der glühenden Phosphorsäure zu. In der Flamme unserer gewöhnlichen Leuchtmaterialien ist es glühende, feinvertheilte Kohle, der das grosse Lichtausstrahlungsvermögen zuzuschreiben ist. Alle zu unseren Beleuchtungszwecken gebrauchte Flammen der Kerzen, Oellampen oder Gasbrenner sind das Ergebniss der Verbrennung flüchtiger, durch Erhitzung erzeugter Zersetzungsproducte der Leuchtmaterialien. Alle unsere Leuchtmaterialien aber sind kohlen- und wasserstoffhaltige, gewöhnlich sauerstoffarme und stickstofffreie Substanzen, und deren durch Erhitzung (trockene Destillation) sich ergebende Zersetzungsproducte, die aus Wasserstoffgas, Grubengas, ölbildendem Gas, Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Wasserdampf und mancherlei dampfförmigen Kohlenwasserstoffen, oder ternären, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden, Körpern bestehen.

Dass das Leuchtvermögen einer Flamme zumeist von der Ausscheidung von Kohlenstofftheilchen, die sich im glühenden Zustande in der Flamme fortbewegen, abhängt, lässt sich aus einer Vergleichung des Verhaltens der beiden Kohlenwasserstoffgase, des Grubengases (C_2H_4) und des ölbildenden Gases (C_4H_4), darthun. Das Grubengas verbrennt mit schwachleuchtender, das ölbildende Gas mit sehr heller Flamme. Die Menge des Kohlenstoffs in einem Volumen des ersteren ist nur halb so gross als diejenige in einem Volumen des letzteren. Das ölbildende Gas hat überdies die Eigenschaft, beim Durchgehen durch glühende Röhren in Kohlenstoff, der sich an den Röhrenwänden absetzt, und in leichtes Kohlenwasserstoffgas zerlegt zu werden. Denkt man sich einen Strom Grubengas in atmosphärische Luft tretend und angezündet, so wird der Sauerstoff des mit den brennbaren Gasen durch Diffusion sich mengenden Luftvolumens leichter hinreichen, neben dem Wasserstoff allen Kohlenstoff rasch zu verbrennen, als dies unter übrigens ganz gleich gedachten Umständen mit dem ölbildenden Gas der Fall sein wird. Wenn der Wasserstoff und Kohlenstoff eines Theiles des Gases verbrennt, so wird die nächste Folge sein, dass der noch nicht zur Verbrennung gelangte Antheil des Gases gerade ebenso zerlegt wird, als es der Fall sein würde, wenn er durch eine glühende Röhre strömte, es wird Kohlenstoff abgeschieden, und dieser kommt erst ins Glühen, ehe er, durch den Luftzug in den oberen Theil der Flamme bewegt, ebenfalls zu Kohlensäure verbrennt. Ganz ähnlich wie das Elaylgas verhält sich das Ditetrylgas und die damit homologen Kohlenwasserstoffe, die in Dampfgestalt dem Gasgemische beigemengt sind, so wie andere Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzin. Gasgemenge, wie man sie durch die trockene Destillation organischer Substanzen gewinnt, werden um so stärkeres Leuchtvermögen haben, je reicher sie an Kohlenwasserstoffen von grossem Kohlenstoffgehalt sind.

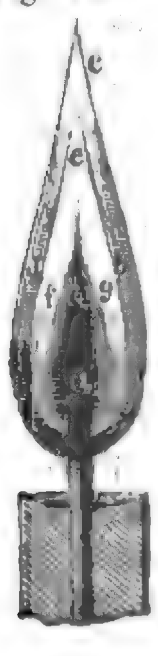
Dass das Leuchten der kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe wirklich darauf beruht, dass wegen anfänglich unvollkommenem Sauerstoffzutritt Kohlenstoff zuerst im starren Zustande abgeschieden wird, lässt sich sehr deutlich zeigen durch Beimengung von atmosphärischer Luft zu Leuchtgas. Die Heizbrenner in den chemischen Laboratorien sind so eingerichtet, dass sich dem Gasstrom zuerst Luft beimengt und das Gemisch dann zur Verbrennung gelangt; die Flamme derselben

hat nur noch geringes Leuchtvermögen, weil der Sauerstoff der Luft im Stande ist, die weiter auseinandergedrängten Kohlenstofftheilchen ohne vorheriges Abscheiden und Erglühen sofort zu verbrennen. Aus den erläuterten Gründen wird ein zum Leuchten bestimmtes Gas durch beigemengtes Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas und Grubengas, obschon dies brennbare Körper sind, in seinem Leuchtvermögen wesentlich geschwächt werden, mehr aber wird dies noch der Fall sein, wenn Stickgas oder ähnliche Gase in etwas erheblicherem Verhältnisse beigemengt sind, da diese auf die brennbaren Gase nur verdünnend wirken.

Ein sehr in die Augen fallendes Beispiel liefert das Verhalten des Aether- und des Alkoholdampfes beim Verbrennen. In einem Volumen Aethergas sind enthalten: 2 Vol. Kohlenstoff, 5 Vol. Wasserstoff und $^1/_2$ Vol. Sauerstoff (specif. Gewicht 2,58). In einem Volumen Alkoholgas ist dagegen 1 Vol. Kohlenstoff, 3 Vol. Wasserstoff und $^1/_2$ Vol. Sauerstoff (specif. Gewicht 1,59) enthalten. Der Aether brennt mit bedeutend hellerem Lichte als der Alkohol, in dessem Gase die Kohlenstoffatome doppelt so weit entfernt von einander sind als im Aethergas, und werden daher durch eine gewisse, für beide Gase als gleich gross anzunehmende Menge atmosphärischen Sauerstoffes eher gleichzeitig mit dem Wasserstoff verbrannt, als dies beim Aether der Fall sein kann. Es ergiebt sich aus dem Gesagten, dass die Zusammensetzung aller unserer starren und flüssigen Leuchtmaterialien so beschaffen sein muss, dass die durch Erhitzung daraus hervorgehenden Gase und Dämpfe möglichst wenig von den genannten, sei es brennbaren aber schwach leuchtenden, sei es nicht brennbaren Gasen enthalten. Körper, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff beträchtliche Mengen Sauerstoff enthalten, werden bei ihrer Zersetzung durch Hitze Wasserdampf, Kohlenoxyd und Kohlensäure bilden; dass Stickstoffgehalt in Substanzen, die zum Beleuchten bestimmt sind, ob er nun als freier Stickstoff oder in Form ammoniakalischer Verbindungen unter die Zersetzungsproducte eingehe, nur schädlich wirken kann, ist leicht einzusehen, und es lässt sich aus diesen Betrachtungen der Schluss ziehen, dass nur Körper mit vorwiegendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sich als Beleuchtungsmaterialien eignen werden.

Mit der Form und der Farbe der verschiedenen Theile der Kerzen- oder Lampenflamme haben sich seit dem Aufblühen der experimentalen Richtung in der Chemie die höchsten Autoritäten der Wissenschaft, wie H. Davy und Berzelius, beschäftigt. Letzterer unterscheidet in der Flamme: 1. *a a* den inneren nicht leuchtenden Kegel: die Stelle, welche er von den noch unverbrannten Dämpfen und Gasen, die sich aus dem Docht entwickeln, eingenommen annimmt. 2. Diese umgebend die leuchtende Hülle *e f g*, in welcher die Zerlegung der schweren Kohlenwasserstoffe, die Abscheidung und das Erglühen des Kohlenstoffs vor sich geht. 3. Die blaue Hülle an der Basis der Flamme (in der Figur etwas dunkeler schattirt), in welcher wegen ungehinderten Luftzutritts Kohlenstoff und Wasserstoff ohne vorherige Kohlenstoff-Ausscheidung, aber wegen der abkühlenden Wirkung der zuströmenden Luft mit geringem Leuchten verbrannt werden. 4. Endlich *b c d* ein wenig sichtbarer die Flamme umgebender Mantel oder

Fig. 75.



Schleier, die Stelle, an der die Oxydation der brennbaren Gase am vollständigsten vor sich geht, die deswegen auch die heisseste ist.

Berzelius, wie frühere und spätere Beobachter und Berichterstatter über die Natur der Flamme, gehen gemeinschaftlich von der Idee aus, dass die Verbrennung nur an der Flammenoberfläche stattfinde, dass die Flamme gleichsam der gegen dieselbe anströmenden Luft Widerstand entgegensetze. Durch Versuche, die auf Veranlassung Bunsen's von Hiltgard [1]) mit der Flamme der Talg- und Wachskerze und von Landolt [2]) mit der Flamme des Steinkohlengases angestellt wurden, ist diese Anschauung als eine irrige beseitigt, und es möchte als eines der wesentlichsten und schönsten Resultate dieser Untersuchungen die Thatsache zu betrachten sein, dass die atmosphärische Luft die Flamme durchdringt und sich im Inneren derselben auch in dem nichtleuchtenden Theile sowohl Stickstoff als die durch Verbrennung entstandenen Sauerstoffverbindungen, Kohlensäure und Kohlenoxyd, in bedeutender Menge finden. Es muss — nachdem dieser Sachverhalt bewiesen ist — die Erklärung der Verschiedenheiten der Farben und Temperaturen der einzelnen Flammentheile, wie leicht begreiflich, wesentlich modificirt werden. Macht man den chemischen Vorgang zur Grundlage einer Betrachtung über die Natur der Flamme, so ergiebt sich nur ein wesentlicher Unterschied unter den erwähnten vier Theilen der Flamme.

Nur in dem innersten, nichtleuchtenden Kegel findet keine Verbrennung statt, weil die eindringende Luft, ehe sie diese Stelle erreicht, ihren Sauerstoff abgegeben hat. Dieser Theil der Flamme ist der Raum der Gaserzeugung aus den im Docht aufgestiegenen flüssigen Leuchtstoffen. In jedem der drei anderen von Berzelius unterschiedenen Flammentheilen findet Verbrennung statt, die Erscheinungen aber sind verschieden, je nach dem Verhältniss, in welchem brennbare Gase und atmosphärische Luft zusammentreffen, und nach der Temperatur, die sich in Folge des nicht überall gleichmässig verlaufenden Verbrennungsprocesses an den einzelnen Stellen ergiebt.

Die Kenntniss der Hauptresultate der Untersuchungen von Hiltgard und Landolt ist für das Verständniss des Vorganges im Inneren der Flammen viel zu wichtig, ja man kann sagen bis jetzt so ganz maassgebend, dass wir eine Mittheilung derselben nicht umgehen können. — Ersterer untersuchte die Flammengase des Talgs und Wachses. Die beiden festen Leuchtmaterialien wurden in einem cylindrischen Blechgefäss zum Schmelzen gebracht. In der Axe des Gefässes befand sich ein Doppelrohr, ähnlich dem eines Argand'schen Brenners. Das äussere Rohr stand durch kleine Schlitze in Verbindung mit dem flüssigen Leuchtstoff, das innere hatte 6 Millimeter Durchmesser und war einerseits dazu bestimmt, dem in dasselbe luftdicht eingesteckten und zum Auf- und Abwärtsschieben eingerichteten Saugrohr als Leitung zu dienen und andererseits den äusserlich über dasselbe geschobenen cylindrischen Docht zu halten. Das Saugrohr war nach unten mit einer Glaskugel verbunden zur Aufnahme der verdichteten Dämpfe; diese stand durch eine Kautschukröhre seitlich mit einem Chlorcalciumrohr,

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 129. — [2]) Ueber die chemischen Vorgänge in der Flamme des Leuchtgases. Habilitationsschrift von Hs. Landolt. Breslau 1856.

Digitized by Google

dies mit einem Sammelrohr in Verbindung, und vor letzterem war der Aspirator angebracht. Im Inneren des Saugrohres steckte locker ein dünner Platindraht, dessen Wärmeleitungsfähigkeit dazu benutzt wurde, das enge Saugrohr bis in die Glaskugel hinab so warm zu erhalten, dass sich die Dämpfe in demselben nicht verdichten und es verstopfen konnten. Ein Zugglas war über die Flamme geschoben, um sie ruhiger zu erhalten. Durch Ablaufenlassen des Wassers im Aspirator wurde ein Luftzug in der Flamme von oben nach unten und durch deren Mitte gehend hervorgebracht; Wasser und die übrigen verdichtbaren Dämpfe in dem Chlorcalciumrohr und dem Sammelrohr zurückgehalten, die nicht verdichteten Gase und Dämpfe aber in dem Aspirator gesammelt. Dies mag hinreichen, um von den Hülfsmitteln, mit welchen die nun zu berichtenden Resultate gewonnen wurden, eine Vorstellung zu geben. Für eine genauere Beschreibung derselben müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen. Der durch den Aspirator hervorgebrachte Gasstrom durfte nur sehr langsam stattfinden, um das ruhige Brennen der Flamme nicht zu sehr zu stören. Die Untersuchung der Gase wurde nach der Methode von R. Bunsen [1]) vorgenommen. Zu bemerken ist, dass die Kohlenwasserstoffe $C_n H_n$, die durch rauchende Schwefelsäure absorbirbar sind, der Einfachheit wegen als Elaylgas ($C_4 H_4$) berechnet wurden.

Nachfolgende Tabellen geben nach diesen Untersuchungen die Zusammensetzung der Flammengase des Talglichts in fünf verschiedenen Höhen zwischen 0 und 9^{mm}, die des Wachslichts in sechs verschiedenen Höhen, von 0 bis 10^{mm} über dem Niveau des Dochtes aufgefangen. Die in A. und B. beigefügten Tabellen II. sind aus den Tabellen I. umgerechnet, weil die Oxydationsvorgänge sich leichter übersehen lassen, wenn die schwankende Grösse des an diesen nicht theilnehmenden Stickstoffs ausgeschieden wird. Tabelle C. giebt die Gewichte der verdichteten Stoffe an.

A. Gase der Talgflamme.

Höhe.	Stickstoff.	Kohlensäure.	Kohlenoxyd.	Elayl.	Grubengas.	Wasserstoff.
		I. Alle Gase gemeinsam.				
9^{mm}	75,918	14,463	5,649	1,515	1,154	1,301
6 „	72,282	10,896	6,248	6,041	2,682	1,851
4 „	64,404	10,243	6,676	13,104	2,698	2,875
2 „	59,012	10,135	7,222	17,125	4,775	2,731
0 „	63,566	7,132	4,603	18,768	5,204	0,727
		II. Gase ohne den Stickstoff.				
9^{mm}	—	60,075	23,457	6,292	4,792	5,402
6 „	—	39,310	22,541	21,785	9,676	6,678
4 „	—	28,776	18,755	36,813	8,077	7,579
2 „	—	24,727	17,620	41,780	9,210	6,663
0 „	—	19,575	12,634	51,512	14,284	1,995

[1]) Gasometrische Methode von R. Bunsen. Braunschweig. 1857. Abschnitt II.

Digitized by Google

B. Gase der Wachsflamme.

Höhe.	Stickstoff.	Kohlensäure.	Kohlenoxyd.	Elayl.	Grubengas.	Wasserstoff.
I. Alle Gase gemeinsam.						
10mm	76,615	11,695	5,165	3,703	0,851	1,971
8 »	73,962	11,458	5,730	5,157	0,881	2,812
6 »	71,360	10,797	5,310	8,130	1,340	3,063
6 »	71,089	10,335	5,084	8,914	2,084	2,494
6 »	68,576	10,456	6,116	10,599	1,686	2,567
4 »	64,152	9,990	5,855	14,293	2,931	2,779
2 »	64,086	10,075	5,620	14,885	2,619	2,733
0 »	65,355	9,998	5,421	14,228	2,311	2,687
II. Gase ohne den Stickstoff.						
10mm	—	50,014	22,084	15,834	3,638	8,430
8 »	—	44,002	22,006	19,805	3,382	10,805
6 »	—	37,700	18,541	28,386	4,678	10,695
6 »	—	35,747	17,587	30,833	7,207	8,626
6 »	—	33,274	19,463	33,729	5,365	8,169
4 »	—	27,868	16,332	39,872	8,175	7,753
2 »	—	28,038	15,640	41,428	7,289	7,605
0 »	—	28,858	15,647	41,069	6,671	7,755

C. Die verdichteten Stoffe auf 1 Liter Gas.

Höhe.	Wachs.	Talg.
10mm	0,124 Grm.	0,115
8 »	0,151 »	—
6 »	0,169 »	—
6 »	0,188 »	0,109
6 »	0,168 »	—
4 »	0,316 »	0,130
2 »	0.484 »	0,377
0 »	1,003 »	0,704

Die am meisten in die Augen springenden Folgerungen, welche aus diesen Beobachtungen sich ziehen lassen und auf welche Hiltgard aufmerksam macht, sind:

1. Dass, wie schon oben bemerkt wurde, der Stickstoff der Luft auch in die tiefsten und innersten Theile eindringt.

2. Dass in einer Höhe von 2 bis 4mm über dem Dochtniveau das Verhältniss des Stickstoffs zu den anderen Gasen etwas abnimmt, in grösserer Höhe aber sich wieder vergrössert.

3. Dass die relative Menge der verdichtbaren Stoffe ebenfalls in der Höhe von 2 bis 4mm über dem Docht abnimmt. Die beiden Erscheinungen möchten im Zusammenhange zu einander stehen. Man sollte annehmen, dass der Stickstoff in den höheren Theilen der Flamme entsprechend der immer zunehmenden Menge eintretender Luft grösser werde, die Hitze aber in einer gewissen Höhe über dem abkühlend wirkenden Docht wird so stark, dass durch die Vergasung und daherige

Ausdehnung eines grossen Theiles der verdichtbaren Dämpfe der Eintritt der Luft in diese Flammentheile etwas gehemmt wird.

4. Dass die Kohlensäure (und annähernd auch das Kohlenoxyd) sich hinsichtlich der relativen Mengen, in welchen wir sie in den verschiedenen Höhen der Flamme treffen, dem Stickstoff ziemlich ähnlich verhält. Dies ist um so weniger auffallend, als sie das Product des den Stickstoff begleitenden atmosphärischen Sauerstoffs ist.

5. Dass die relativen Mengen der Kohlensäure und des Elaylgases namentlich in den unteren Theilen der Flamme (die weniger Störungen ausgesetzt ist als die obere) sich annähernd umgekehrt proportional verhalten, und dass diese Beziehung um so deutlicher wird, wenn man der Kohlensäure das Kohlenoxydgas zurechnet, so dass die Summe der drei Gase in jeder beliebigen Höhe zwischen 0 und 8mm nur zwischen sehr geringen Grenzen schwankt.

Landolt's Versuche mit Leuchtgas (aus Steinkohlen bereitet) drehen sich ebenfalls um die Frage der Zusammensetzung der Flammengase in verschiedenen Höhen über der Austrittsöffnung. Sie bestehen aus sechs Reihen und jede derselben umfasst einerseits die Analyse eines Leuchtgases (da das zu Gebot stehende Gasometer nicht gross genug war für eine zu allen Versuchen ausreichende Gasmenge, sondern vor jedem Versuche neu gefüllt werden musste) und andererseits die eines Flammengases in einer bestimmten Höhe aus dem Inneren der Flamme aufgefangen. Als Kohlenwasserstoffe $C_n H_n$ werden Elaylgas und Ditetrylgas angenommen. Die Methoden der Ermittelung und Berechnung dieser beiden und der übrigen Bestandtheile des unverbrannten oder theilweise verbrannten Leuchtgases sind die Bunsen'schen. Es war im Voraus schon von einer solchen Untersuchung des Leuchtgases ein klarerer Einblick in die im Inneren der Flamme vorgehenden Processe zu erwarten, da hier nicht wie bei der Talg- und Wachsflamme eine so grosse Menge leicht wieder verdichtbarer Producte störend in den Weg tritt. Hinsichtlich der Einzelnheiten der Untersuchungsmethode, wie der Betrachtungen, aus welchen die Umgestaltungen des ursprünglichen Ausdrucks der Analysen hervorgegangen sind, und die nöthig waren, um eine klare Uebersicht des Vorganges im Inneren der Leuchtgasflamme zu gewähren, muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden (s. oben S. 783). Was zu geschehen hatte, um die unten folgende Uebersicht zu erhalten, ist in kurzen Zügen angedeutet Folgendes: Aus dem unmittelbar gefundenen und in Procente umgerechneten Volumen der Gase wurde zunächst eine Tabelle hergestellt, in welcher die Volumprocente der Bestandtheile in Gewichtsprocente umgewandelt waren, und aus dieser liess sich die Elementarzusammensetzung der Leuchtgase und Flammengase, das heisst die Gewichtsprocente an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff berechnen. Daraus wieder wurde das Gewicht der in 100 Theilen Flammengas enthaltenen Luft durch Rechnung gesucht und dies Datum gebraucht zur Berechnung der Zusammensetzung, welche 100 Gewichtstheile Flammengas vor ihrer Verbrennung gehabt haben mussten. Es war dieser Ausdruck der Verhältnisse für die in sechs verschiedenen Höhen geschöpften Flammengase gesucht worden, und es bedurfte noch zweier Umrechnungen, um den in nebenstehender Tabelle gegebenen Ausdruck zu finden. Zuerst, wie viel Luft zu 100 Gewichtstheilen Leuchtgas sich beimischt, bis das Gemisch in die fragliche Höhe über der Bren-

ermündung aufwärts geströmt ist. — Im Gesammtgewicht eines Ge-
ienges von Luft und brennbaren Gasen ändert sich nichts durch die
'erbrennung, daher kann die gleiche Rechnung auch auf die verbrann-
en Gase übertragen werden. — Und zweitens waren die gefundenen
Gewichtsprocente der einzelnen Bestandtheile wieder in Volumprocente
mzurechnen. Auf diese Weise ist die Uebersicht über die mit dem
Aufwärtssteigen in der Flamme sich ergebenden Veränderungen des

Höhe	0mm		10mm		20mm		30mm		40mm		50mm	
Zu 100 Vol. Leuchtgas hinzugetretene Luft	27,08		45,43		172,76		227,73		335,30		381,66	
Volumen des Gasgemisches vor der Verbrennung	127,08		145,43		276,76		327,73		435,30		481,66	
Volumen des Gasgemisches nach der Verbrennung	111,41		120,09		245,96		311,37		422,59		461,23	
	I. Leuchtg. mit Luft.	II. Flammengas.	I. Leuchtg. mit Luft.	II. Flammengas.	I. Leuchtg. mit Luft.	II. Flammengas.	I. Leuchtg. mit Luft.	II. Flammengas.	I. Leuchtg. mit Luft.	II. Flammengas.	I. Leuchtg. mit Luft.	II. Flammengas.
Wasserstoff	39,30	22,66	41,04	14,95	44,00	5,49	44,00	15,54	41,37	14,50	41,37	11,95
Grubengas	40,56	33,77	40,71	30,20	38,40	28,34	38,40	21,55	38,30	11,92	38,30	3,64
Kohlenoxyd	4,95	7,34	7,64	14,07	5,73	14,05	5,73	14,58	5,56	22,24	5,56	25,14
Elayl	4,04	4,23	5,10	4,31	4,13	4,58	4,13	4,83	5,00	3,80	5,00	2,77
Ditetryl	3,15	3,06	2,18	3,18	3,14	3,29	3,14	3,11	4,34	3,25	4,34	2,68
Sauerstoff	5,67	0,66	9,52	0,78	36,21	0,47	47,73	—	70,28	—	79,99	—
Stickstoff	29,41	29,41	38,66	38,66	140,78	140,78	184,23	184,23	270,45	270,45	307,10	307,10
Kohlensäure	—	1,94	—	2,34	0,37	10,11	0,37	14,98	—	23,76	—	32,34
Wasserdampf	—	8,34	—	11,60	—	38,85	—	52,55	—	72,67	—	75,61
	127,08	111,41	145,43	120,09	272,76	245,96	327,73	311,37	435,30	422,59	481,66	461,23

Digitized by Google

Gasgemisches ermöglicht worden. Es ist freilich nicht zu vergessen, dass die gefundenen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Flammengase von verschiedener Höhe nicht allein von der Stelle abhängig sind, an welcher man das Gas auffing, sondern, dass auf die gewonnenen Resultate auch die Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Leuchtgases etwas influirt. Man findet in den Columnen I. durch Abzug der von aussen hinzugetretenen Luftvolume von dem Gesammtvolumen des Gasgemisches, resp. dem Sauerstoff und Stickstoff desselben, die procentische Zusammensetzung der angewandten Leuchtgase nach Volumen, und ersieht, dass die Schwankungen in der Zusammensetzung derselben unbedeutend sind, so dass die Columnen II. sich etwas, aber nicht viel anders ergeben haben würden, wenn ein und dasselbe Gas für alle Versuche hätte gebraucht werden können. Die Zusammenziehung des Gasvolumens nach der Verbrennung kommt von der Verbrennung des Wasserstoffs her, da zwei Volume desselben mit einem Volumen Sauerstoff nach der Verbrennung nur zwei Volume Wassergas bilden.

Die Zahlenresultate werden übersichtlicher erscheinen, wenn man die Zu- oder Abnahme der Gase in Curven ausdrückt; in nebenstehendem Schema bedeuten die Ordinaten die Höhen in Millimeter, die Abscissen die Zahlen der Tabelle; die unten angegebenen Linien bezeichnen die im ursprünglichen Leuchtgas enthaltenen Mengen der Bestandtheile; um Verwirrung zu vermeiden sind die unverbrannten Gase getrennt von den verbrannten, in zwei Tabellen gestellt.

Auffallend mag es erscheinen, dass in einer Höhe von 20 Millim. über der Mündung plötzlich ein sehr grosses Luftvolumen in die Flamme tritt; dies rührt indess daher, dass sich die untere Mündung des Zugglases in dieser Höhe über der ringförmigen Brenneröffnung befand.

Es nehmen in der genannten Höhe Stickstoff und Wasserdampf, wie sich aus ihren Curven ergiebt, in schnell wachsendem Verhältniss zu, bei der Kohlensäure dagegen dürfte eine noch raschere Zunahme erwartet werden. Weshalb dies nicht der Fall ist, wird aus der Betrachtung der Curve für das Kohlenoxyd klar, welches zwischen 10 und 30 Millim. ganz gleich bleibt und von da an stärker zunimmt, was unzweifelhaft daher kommt, dass die Kohlensäure, mit glühendem Kohlenstoff zusammentreffend, zum Theil zu Kohlenoxyd reducirt wird.

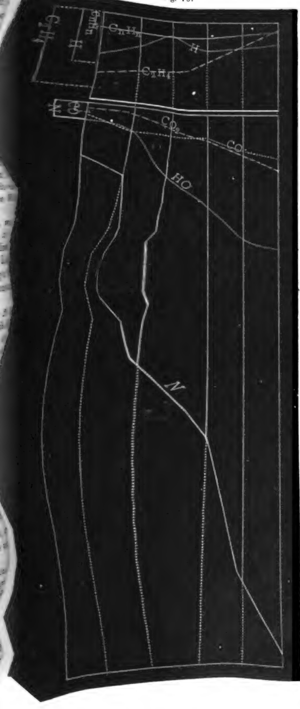
Die Curve des Wasserstoffes zeigt sehr rasche Abnahme bis zu 20 Millim., von da eine plötzliche Zunahme, die von Wiederzerlegung des schon gebildeten Wasserdampfes herrühren muss. Die schweren Kohlenwasserstoffe nehmen langsamer ab als das Grubengas, und das Wasserstoffgas würde am schnellsten verschwinden, wenn es nicht zum Theil regenerirt würde.

Als wesentliche Uebereinstimmung unter den untersuchten Flammen des Wachses und des Talgs einerseits und des Leuchtgases andererseits erkennen wir das Durchdringen der Luft durch die Flamme, die Zunahme des Stickstoffs, Kohlenoxyds und der Kohlensäure in den höheren Theilen derselben und die Abnahme der brennbaren Gase.

Das Gesagte lässt keinen Zweifel darüber, dass das Leuchtvermögen einer Flamme nicht nur abhängig ist von der Zusammensetzung der Gase, durch deren Verbrennung sie hervorgebracht ist, sondern zugleich auch von dem Verhältniss der Luft (resp. des Sauerstoffs), die derselben zugeführt wird.

Digitized by Google

Fig. 76.



Die Flamme sauerstoffarmer, kohlen- und wasserstoffreicher und dabei flüchtiger Leuchtmaterialien scheidet unter gewöhnlichen Umständen eine grosse Menge Russ aus, d. h. der Sauerstoff der Luft reicht nicht hin, den abgeschiedenen Kohlenstoff, ehe er aus dem zu seiner Entzündung hinreichend erhitzten Raum austritt, zu verbrennen. Unten, bei der Besprechung der einzelnen Beleuchtungseinrichtungen, werden wir die Hülfsmittel kennen lernen, einer Flamme den nöthigen Sauerstoff zuzuführen.

Aber nicht nur um Zufuhr der hinreichenden Sauerstoffmenge handelt es sich, es sind auch alle abkühlend auf die Flamme wirkenden Ursachen fern zu halten, damit die in derselben schwebenden Kohlenstofftheilchen nicht unter ihre Entzündungstemperatur gebracht werden. Ein kalter, von der Seite auf die Flamme gerichteter Luftstrom hat nach alter Erfahrung häufig das Qualmen derselben zur Folge; ein in die Flamme gehaltener, kalter, fester Körper schwärzt sich durch den daran abgesetzten unverbrannten Kohlenstoff u. s. w.

Die Temperatur in den verschiedenen Theilen der Flamme ist auf mehrerlei Weise, durch Versuche sowohl wie durch Rechnung gesucht worden; was wir bis jetzt darüber wissen, ist kei

Digitized by Google

neswegs zureichend. Auf dem Wege des Experiments gelangte man übereinstimmend zu der Wahrnehmung, dass in dem inneren, nicht leuchtenden Kegel der Flamme die geringste Temperaturentwickelung stattfinde und dass im äusseren Theil der leuchtenden Hülle zwischen dieser und dem Schleier die Stelle der höchsten Temperatur liege. Die Höhe dieser Stelle wird nicht übereinstimmend angegeben, Berzelius bezeichnet sie als in ungefähr der halben Höhe der Flamme liegend, Andere finden nahe der Flammenspitze die Stelle der höchsten Temperatur. Die Mittel, dies zu bestimmen, waren freilich wenig geeignet, genaue Resultate zu geben. Becquerel hat es versucht, die Verbrennungswärme in den verschiedenen Stellen der Flamme durch Hineinstecken der Löthstelle eines thermoelektrischen Elements zu bestimmen; aber auch seine Beobachtungen können keinen hohen Grad von Zuverlässigkeit ansprechen, da er von aussen horizontal mit dem Kettengliede in die Flamme einfuhr, wobei natürlich die Hitze des Mantels sich demselben mittheilen und durch Leitung an das ins Innere der Flamme gehaltene Ende gelangen musste. Das Einführen des thermoelektrischen Elements in die Flamme von unten würde jedenfalls ein von Nebeneinflüssen weniger getrübtes Resultat geliefert haben. An der oberen Grenze der leuchtenden Hülle, also innerhalb des Schleiers einer Weingeistflamme fand er die höchste Temperatur, und zwar 1305° C., in der leuchtenden Hülle 1080° C. und im dunklen Kegel 780° C., was jedenfalls zu hoch ist. Landolt führte von unten in den dunklen Kegel einer Steinkohlengasflamme ein Stäbchen aus Rose'schem Metallgemisch, das seinen Schmelzpunkt bei 90° bis 95° C. hatte, und kleine Schwefelstückchen, die sich beide darin ganz unverändert zeigten (seitlich eingeführt, schmolz das Metall sofort); die Temperatur jener Stelle ist also unter 100° C.

Der Berechnung der Temperaturen der Flammengase von verschiedenen Stellen der Flamme aus der für jeden einzelnen Bestandtheil bekannten Wärmemenge, die er bei seiner Verbrennung zeigt, und der ebenfalls bekannten Wärmecapacität der Verbrennungsproducte stellen sich grosse Schwierigkeiten in den Weg. Berechnet man nämlich zunächst die Luftmenge, die ein Gewichtstheil des Gasgemisches zur vollständigen Verbrennung nöthig hat, und sodann die Anzahl Wärmeeinheiten, die ein jeder der brennbaren Bestandtheile des Gemisches giebt, so findet man leicht die Menge Wärmeeinheiten, die ein Gewichtstheil des Gemisches beim Verbrennen liefern muss; wird dann aus der Wärmecapacität von Stickstoff und den beiden Verbrennungsproducten, Wasserdampf und Kohlensäure, die Wärmecapacität des ganzen verbrannten Gemisches gesucht und mit dieser Summe in die der Wärmeeinheiten dividirt, so erhält man die Verbrennungstemperaturen in Centesimalgraden. Diese fallen aber in den unteren Schichten der Flammen, weil dort der Zähler des Bruchs begreiflich grösser, der Nenner aber kleiner ausfällt, grösser aus als in den höheren Schichten, während in Wirklichkeit gerade das Gegentheil stattfinden muss. Es ist bei dieser Rechnung nicht möglich, einen wichtigen Factor aufzunehmen, nämlich die Temperatur, mit der das in einer unteren Schicht theilweise verbrannte Gasgemisch in eine höhere aufsteigt; sie ist unbekannt. Die Temperatur des aufsteigenden Gasstromes muss zunehmen, in je höhere Schichten der Flamme er gelangt, die Verbrennungstemperatur muss aber abnehmen, weil das Verhältniss der brennbaren

Digitized by Google

zu den verbrannten Gasen ungünstiger wird. Wohin das Maximum der beiden summirten Effecte fällt, lässt sich aus angegebenen Gründen nicht bestimmen.

Dass die Verbrennungstemperatur der die Flamme bildenden Gase von dem Gehalt an den einzelnen brennbaren Gasen abhängt, ist einleuchtend, da jedem einzelnen der Bestandtheile ein anderer Effect beim Verbrennen zukommt; und es hat Frankland darauf aufmerksam gemacht, dass unter den drei wenig leuchtenden Gasen, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Grubengas, es das letztere ist, welches, bei gleichem Volumen verglichen mit den beiden anderen, die grösste Hitze entwickelt. Nach Dulong werden folgende Mengen Wasser durch Verbrennen der drei Gase um 1° C. erwärmt:

durch	1 Gr.	H	34743 Gr.,	durch	1 Liter	H	3112	Gr.,
»	1 »	CO	2694 »	»	1 »	CO	2884	»
»	1 »	C_2H_4	13185 »	»	1 »	C_2H_4	9503	»

Zu gewöhnlichen Beleuchtungszwecken ist eine starke Wärmeentwickelung der Flamme eine unangenehme Beigabe, daraus entwickelt Frankland den Nachweis der Schädlichkeit der Beimengung grösserer Mengen von Grubengas zu Leuchtgasen. Dies Gas, hinsichtlich seiner Eigenschaften als Lösungsmittel für dampfförmige leuchtende Kohlenwasserstoffe den beiden anderen Gasen gleichbedeutend, wird von diesen in einer wesentlichen Eigenschaft übertroffen. 1 Vol. Kohlenoxydgas nimmt nur $^1/_2$ Vol. Sauerstoff auf und bildet 1 Vol. Kohlensäure; 1 Vol. Wasserstoff nimmt nur $^1/_2$ Vol. Sauerstoff auf. 1 Vol. Grubengas nimmt aber 2 Vol. Sauerstoff auf und bildet 1 Vol. Kohlensäure. Entziehung von Sauerstoff und Entwickelung von Kohlensäure sind aber zwei mit der Verbrennung verknüpfte Vorgänge, die in abgeschlossenen Räumen, wie z. B. bei Zimmerbeleuchtung, sehr beschwerlich werden können.

Je nach der Art der unmittelbar zur Beleuchtung dienenden Materialien unterscheiden wir 1. Kerzenbeleuchtung, 2. Lampenbeleuchtung und 3. Gasbeleuchtung. Die Grundzüge der beiden ersten Beleuchtungsarten werden wir sowohl was die Natur der Materialien als die zu deren Verbrennung nöthigen Zurüstungen betrifft, hier folgend darlegen; betreffend Gasbeleuchtung siehe d. Art. Bd. III, S. 337.

Kerzenbeleuchtung. Es werden Kerzen gefertigt 1. aus Hammel- und Rindertalg (Unschlitt); 2. aus unreiner Stearinsäure (s. g. Stearinlichter); 3. aus Stearinsäure, gemischt mit hauptsächlich durch Pressen von den flüssigen Theilen befreitem Talg, Cocusnussöl, Palmöl u. s. w., Compositionskerzen, in England viel gebräuchlich; 4. aus Wallrath; 5. aus Paraffin; 6. aus Bienenwachs und, obwohl selten, auch aus anderen Wachsarten.

Die Güte der Kerzen hängt zunächst ab von der chemischen Zusammensetzung der Substanz, woraus sie gemacht wurden, und von dem Schmelzpunkt derselben.

Die Zusammensetzung in 100 Theilen ist:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Der Schmelzpunkt ist:
für den Hammeltalg	78,10	11,70	9,30	37° bis 40° C.
» das Bienenwachs (gebleicht)	81,80	12,67	5,54	63° »
» den Wallrath	81,60	12,80	5,60	50° »
» das Paraffin	85,71	14,29	—	43° » 65° »
» die Stearinsäure	76,69	12,78	10,53	69° » 72° »

Ausser der Natur der Gase, die eine Flamme bilden, und den Erscheinungen ihres Verbrennens kommt noch bei Beurtheilung des Werthes der festen Beleuchtungsmittel hauptsächlich in Betracht das Verhältniss, in welchem ihre zuerst flüssig, dann gasförmig gewordenen Theile zu der Stelle gelangen, an welcher die Verbrennung stattfindet. Der angezündete Docht wird durch die von ihm ausstrahlende Wärme einen Theil des festen Leuchtmaterials schmelzen, die Flüssigkeit vermöge seiner capillaren Beschaffenheit aufsaugen, an den oberen heisseren Stellen vergasen, worauf die Gase vermöge des zutretenden atmosphärischen Sauerstoffes verbrennen. Es wird die Menge der zum Verbrennen kommenden Substanz also abhängen 1. von der durch die Flamme entwickelten Hitze; 2. von dem Schmelzpunkt des Leuchtmaterials; 3. von der Entfernung desselben vom Docht (der Dicke der Kerzen); 4. von dem Aufsaugungsvermögen des Dochtes; 5. von der Zersetzbarkeit des Leuchtmaterials.

Die Versuche über die Wärmemengen, die bei Verbrennen von gleichen Gewichtstheilen der verschiedenen festen Leuchtmaterialien entwickelt werden, sind sehr unvollständig. Derjenige Theil der Gesammtwärme, der durch Strahlung nach der unter der Flamme befindlichen Kerze gelangt, möchte bei gleichem Consum des Leuchtstoffes ohne grossen Verstoss als gleich gross für alle Arten von Kerzen anzunehmen sein. Unter dieser Voraussetzung wird bei gleichdicken Kerzen von den schwerer schmelzbaren Leuchtmitteln weniger als von den leichtflüssigen in tropfbaren Zustand übergeführt werden. Dass die vom Docht entfernter liegenden Theile, der Rand der Kerze dem Schmelzen weniger ausgesetzt sind als die näheren, ist begreiflich, daher kommt es, dass diese bei den schwerer schmelzbaren Beleuchtungsmitteln, Wachs und Stearinsäure, einen stehenbleibenden Wall um eine mit flüssiger Substanz gefüllte Mulde bilden. Die Gefahr des Ablaufens bei gewöhnlichen Unschlittkerzen wäre daher unter sonst gleichen Umständen viel grösser als bei jenen, wenn nicht durch einen verhältnissmässig dickeren, lockeren, also mehrFlüssigkeit zurückhaltenden Docht derselben vorgebeugt wäre. Das Hülfsmittel eines Dochtes von grösserem Querschnitt lässt sich jedoch nicht ohne Einschränkung ausbeuten. Bei gleicher Natur der Dochtsubstanz und gleicher Entfernung der capillaren Fasern wird die Menge der aufsteigenden Flüssigkeit mit dem Querschnitt des Dochtes wachsen, die Hitze im oberen Theile des Dochtes wird meistens hinreichend sein, um dieselbe zu zersetzen und in Gase zu verwandeln, ohne dass der Flamme entsprechend mehr Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung der Gase zugeführt wird. Ein Ueberschreiten der erfahrungsmässig festgestellten Grenze der Dochtdicke wird also leicht das Qualmen und Russen der Flamme zur Folge haben. Dicke Dochte führen aber noch andere Nachtheile gegenüber dünnen Dochten mit sich. Die Lage des Dochtes in der Flamme ist für die Verbrennung der Dochtsubstanz durchaus ungünstig. Derselbe steht in dem nichtleuchtenden Theile der Flamme, in welchem, wie wir oben sahen, keine Verbrennung der Leuchtgase vor sich geht. Mit dem allmäligen Verzehrtwerden des oberen Kerzentheils verlängert sich das verkohlte Dochtende und wird ein nicht unbedeutender Ableiter der Wärme, so dass die Temperatur der Flamme in seiner Nähe unter die Verbrennungswärme der gasförmigen Stoffe herabsinken und

Digitized by Google

dadurch das Trübbrennen und Russen der Flamme bewirken kann. Die dünnen geflochtenen Dochte der Wachs-, Stearin- und Wallrathkerzen bleiben, wenn ein etwas längeres Stück derselben verkohlt ist, nicht senkrecht stehen, sondern biegen sich etwas zur Seite, so dass die Spitze in den Verbrennungsraum der Flamme kommt und verzehrt wird. Hierdurch wird das Abbrechen des Dochtes mit der Lichtscheere bei diesen Kerzen erspart, während die Unschlittkerzen dieser Nachhülfe häufig bedürfen, wenn sie klar brennen sollen. Wenn es sich aus dem Ebenerwähnten unzweifelhaft ergiebt, dass die Unschlittkerzen ungleichmässiger brennen als die Wachs- und Stearinkerzen u. s. w., so ist doch noch zu erklären, warum die Lichtstärke (siehe unten) der Wachskerzen bei gleichem Materialverbrauch grösser ist als die des Talglichts, auch wenn beide unter den günstigsten Umständen, d. h. mit frisch und nicht zu kurz abgeschnittenen Dochten brennen. Es lässt sich dieses Verhältniss nicht aus der Elementarzusammensetzung erklären. Ist auch der Sauerstoffgehalt des Talgs (s. oben) nahezu doppelt so gross als der des Wachses und wollte man annehmen, die dadurch sich ergebende grössere Menge von Wasserdampf und Kohlensäure veranlasse dies Verhalten, so stellt sich dieser Annahme das entgegen, dass die Stearinsäure, deren Zusammensetzung derjenigen des Talgs so nahe kommt, doch ein dem Wachs beinahe gleichkommendes Leuchtvermögen zeigt. Auch in den (oben S. 785 angeführten) Resultaten der Versuche Hiltgard's über die Zusammensetzung der Gase der beiderlei Flammen finden wir nicht genügende Aufklärung über dies Verhältniss; es muss vielmehr auffallen, dass das Talggas, das an der untersten Stelle der Flamme aufgefangen, einen Gehalt von 18,77 Proc. Elaylgas hat, weniger Leuchtkraft besitzen soll, als das Wachsgas mit nur 14,28 Proc. Elaylgas. Die Angaben über die Leuchtkraft dieser beiderlei Flammen sind übrigens so schwankend, sie entspricht nach Karmasch z. B. dem Verhältniss 10 : 12, nach Ure aber dem von 7 : 12, dass wir annehmen dürfen, der Unterschied sei erstens nicht sehr gross und zweitens von äusseren Zufälligkeiten bedingt.

Die Kerzenfabrication wird in den Artikeln Stearinsäure, Talg, Wallrath, Wachs zur Besprechung kommen, — wir wenden uns zu den tropfbarflüssigen Beleuchtungsmitteln. Diese sind erstens die natürlich vorkommenden flüssigen Pflanzen- und Thierfette, also die Oele und zwar vorzugsweise die nicht trocknenden, und die Thranarten; zweitens flüchtige Oele, entweder solche, die in Pflanzen präexistiren, wie Terpentinöl (Camphin), oder die erst bei der trockenen Destillation von verschiedenen Substanzen gebildet sich in dem Theer vorfinden, aus dem sie durch verschiedene Operationen in gereinigtem Zustand abgeschieden werden.

Unter den fetten Oelen sind vornehmlich als zur Beleuchtung gebräuchlich zu nennen die Oele einiger Cruciferen:

Kohlsaatöl (*colza*), aus dem Samen der *brassica campestris*,
Winterrepsöl von *brassica napus oleifera*,
Sommerrepsöl von *brassica praecox* und
Kohlrüböl (*huile de navette*), von *brassica napi brassica*.

Das Gewinnen dieser Oele aus den Samen geschieht durch Zerreiben, entweder zwischen zwei horizontal und in einer Ebene liegenden gekerbten Walzen oder mittelst des sogenannten Steinwerks eines kreisrunden Troges, in dem zwei schwere Steinscheiben umlaufen, und

Digitized by Google

durch Auspressen zwischen einem sogenannten Schlagwerk, einer Keilpresse oder unter hydraulischen Pressen.

Das Rüböl wird in der Regel, damit es möglichst geruchlos und mit klarer Flamme verbrenne, durch Raffiniren von schleimigen Theilen, die beim Verbrennen im Docht sich absetzen und verkohlen und denselben verstopfen, befreit, weil sonst der Docht die Fähigkeit verliert Oel aufzusaugen. Es wird bei 20° bis 25° C. mit 1 bis 1,5 Proc., oder wenn es zuerst auf 75° C. erwärmt war, mit nur 0,5 Proc. concentrirter Schwefelsäure sorgfältig gemengt. Nachdem einige Zeit gut umgerührt ist, sind die schleimigen Theile zerstört und verkohlt, auf Zusatz von warmem Wasser scheidet sich das saure Wasser ab, während das klare Oel oben aufschwimmt, was nach dem Absetzen nöthigenfalls noch durch Filzbeutel oder dünne Schichten Baumwolle u. drgl. filtrirt wird (s. u. Oele).

Neben Rüböl ist es besonders das Olivenöl, welches in südlichen Gegenden namentlich als Leuchtstoff gebraucht wird.

Thran wird sowohl an und für sich als auch gemischt mit Rüböl, wenn der zeitweilige Preisunterschied beider die Verfälschung lohnt, als Beleuchtungsmittel gebraucht. Seiner allgemeinen Anwendung steht entgegen der unangenehme Geruch, den er beim unvollständigen Verbrennen zeigt. Man erhitzt den Thran wohl mit etwas Aetzkalk, Pottasche und Kochsalz, um die riechenden flüchtigen Fettsäuren zu verseifen; der Thran soll dann noch durch Kohle filtrirt werden. Zuweilen wird er mit Chlorkalk oder Salpetersäure behandelt, und dann über Holzkohle filtrirt. Um Schleimtheile aus dem Thran abzuscheiden, behandelt man ihn auch wohl mit Eichenlohebrühe, Galläpfelabkochung u. drgl., und nimmt dann den freien Gerbstoff durch Alaunlösung, Auswaschen u. s. w. fort. In gut construirten Lampen lässt sich bei vollständiger Verbrennung auch Thran verwenden.

Die Beleuchtung mittelst Lampen unterscheidet sich von der Kerzenbeleuchtung wesentlich dadurch, dass bei jener das Material schon flüssig ist, während es bei dieser erst durch die leuchtende Flamme selbst geschmolzen und in dem Maasse, wie es schmilzt, von dem Docht aufgesogen wird. Es sind bei der ersten Beleuchtungsmethode eigene Vorrichtungen nothwendig, das Oel aufzunehmen und zugleich den Docht zu halten, so dass er fortwährend hinreichend Oel aufnehmen kann. Bei der brennenden Kerze bleibt der Docht schon von selbst in unveränderter Entfernung von dem Leuchtmaterial, weil mit dem letzteren auch der Docht sich verzehrt und abnimmt. Bei der Lampe ist dies nicht der Fall, der Docht behält seine Stellung unverändert bei, während das Niveau des Oels sinkt, wenn nicht besondere Vorkehrungen getroffen sind, das consumirte Oel zu ersetzen. Eine weitere Schwierigkeit, welche sich bei der Oelbeleuchtung bietet, ist die, dass der Docht leicht zu viel aufsaugt und der Flamme überschüssig Oel zuführt, so dass dadurch die Temperatur derselben erniedrigt wird, und hier dann keine vollständige Verbrennung mehr stattfindet theils wegen zu niedriger Temperatur, theils wegen Mangel an Sauerstoff. Man hat diese Schwierigkeiten aber durch verschiedene Vorrichtungen gehoben, und dadurch die Beleuchtung mittelst Lampen so vervollkommnet, dass die Kerzenbeleuchtung ihr hinsichtlich der Lichtstärke nicht an die Seite gestellt werden kann. Es ist hier nicht der Ort, ausführlich die verschiedenen Lampeneinrichtungen zu beschreiben, es muss

genügen, auf die leitenden Grundsätze und wesentlichsten Einrichtungen aufmerksam zu machen.

Statt des runden vollen Dochtes, wie er in den gewöhnlichen Küchenlampen Anwendung findet, wandte man zuerst einen breiten Docht an, um die Flamme auf einer grösseren Oberfläche mit der Luft in Berührung zu bringen. Argand hatte dann die glückliche Idee, in den nach ihm benannten Lampen statt des vollen Dochtes einen runden hohlen anzuwenden, bei welchem die Luft mit der äusseren wie mit der inneren Oberfläche der Flamme in Berührung kam; zugleich wurde der Luftzug durch den übergesetzten, als Kamin dienenden Glascylinder verstärkt, um eine grössere Menge Oel vollständig verbrennen zu können und dadurch mehr Licht zu geben. Um die Luft hierbei so vollständig wie möglich mit den zu verbrennenden Stoffen in Berührung und durch vollständige Verbrennung zugleich ein helleres Licht hervorzubringen, wandte Lange alsbald statt eines geraden, überall gleich weiten Cylinders einen solchen an, der in einer gewissen Höhe über dem Brenner sich um einige Linien zu einer sogenannten Schulter verengt; später hat man theils im Innern der Flamme einen kegelförmigen Knopf, mit der breiteren Seite nach oben stehend (bei den sogenannten Liverpoollampen), angebracht, um dadurch die Luft mit der inneren Seite der Flamme in vollständige Berührung zu bringen. Endlich ward dann auch das Lampenglas dicht über dem Docht zuerst stark zusammengeschnürt und darüber wieder erweitert; oder, wodurch der gleiche Zweck erreicht wird, statt eines aus einem Stück bestehenden Glascylinders ward über dem Docht ein weiter kurzer Cylinder angebracht, auf dem ein Metalldeckel mit enger Oeffnung lag, durch welchen die Flamme in den darauf stehenden engen Cylinder ging (Fries, Benckler). Sehr wesentlich ist es, dass der Luftstrom die hinreichende, aber keine übermässige Stärke hat, meistens ist der innere Luftzug zu stark, so dass dadurch die Flamme sehr weiss, aber wegen rascher Verbrennung eines Theiles des Kohlenstoffes die Gesammt-Lichtentwickelung verringert wird.

Ausser der richtigen Beschaffenheit des Luftzuges ist es zweitens von wesentlichem Einfluss auf die Grösse und auf die Gleichmässigkeit der Lichtentwickelung oder der Flamme, dass das Oel im möglichst gleichen Niveau bleibe, weil bei sinkender Oberfläche der Docht in gleicher Zeit der Flamme weniger Oel zuführen kann, daher die Helligkeit nothwendig abnehmen muss. Es kam also darauf an, den Oelbehälter in nahe gleicher Höhe mit der Flamme anzubringen, und dem Oel darin zugleich eine so grosse Oberfläche zu geben, dass der Niveauunterschied in mehreren Stunden nur gering ist; dabei war aber zugleich dafür zu sorgen, dass das Oelgefäss nicht zu viel Schatten werfe und durch dasselbe der Schwerpunkt der Lampe nicht zu weit nach oben komme, was ein Umfallen derselben leicht möglich machte. Bei den Kranz- oder Astrallampen ist der Oelbehälter ein kranzförmiges Gefäss, welches den Docht in einem Abstand von mehreren Zoll umgiebt, und aus welchem das Oel durch zwei Röhren in den unteren Theil des Dochtrohres fliesst, so dass es von hier bis nahe an die Oberfläche des Brenners steigt, ohne aber dort überzufliessen. Um auch den Schatten zu vermeiden, den die zum Auf- und Abbewegen des Dochtes nothwendige Triebstange giebt, hat man bei den Sinumbralampen diese ganz fortgelassen, indem man durch das Drehen der den Glascylinder tragenden

Digitized by Google

Gallerie selbst den den Docht tragenden Ring auf- oder abwärts schraubt und so den Docht höher oder niedriger stellte.

Bei allen diesen Vorrichtungen wird das Oelniveau, wenn auch langsam, doch stetig abnehmen. Um das consumirte Oel zu ersetzen und das Niveau so immer möglichst gleich zu halten, dienen am einfachsten die sogenannten Flaschenlampen, bei denen der Oelbehälter, der durch ein seitliches Rohr mit dem den Docht enthaltenden Brenner communicirt, an der Seite angebracht ist und eine umgestürzte, mit Oel gefüllte Flasche enthält, deren Oeffnung nach unten gekehrt und durch das Oel selbst geschlossen ist, so lange das Oelniveau in der Lampe hinreichend hoch ist. Sinkt hier das Oel, so wird die Mündung der Flasche frei werden und Luft eindringen können, wodurch wieder Oel zum Ausfliessen gebracht wird, so dass dasselbe auf sein erstes Niveau steigt. Man hat hier also eigentlich kein constantes Niveau, denn das Eintreten der Luft in die Flasche und das Austreten des Oels erfolgt nicht allmälig und gleichmässig, sondern mit Unterbrechungen und darum stossweise. Die Flaschenlampen, welche viele Vorzüge bieten, haben aber auch die Nachtheile, dass das seitlich angebrachte Oelgefäss nach einer Seite Schatten wirft, und dass sie wegen des hochstehenden Oelgefässes nicht ganz sicher stehen. Man hat nun, um beiden Uebelständen abzuhelfen, den Oelbehälter in den Fuss der Lampe gebracht, um es durch ein Saugrohr mittelst verschiedener Vorrichtungen von hier zu der Dochthöhe hinaufzuheben. Girard construirte eine aerostatische Lampe (*lampe à la mèche blanche*) nach dem Princip des Heronsbrunnens, bei der die im Inneren enthaltene Luft das Oel bis zur Höhe des Dochtes gleichförmig in die Höhe hebt. Thilorier construirte eine Lampe nach dem Princip der communicirenden Röhren, in welcher er das Oel mittelst einer concentrirten Lösung von neutralem Zinkvitriol von etwa 1,6 specif. Gewicht in die Höhe hob. Diese und manche ähnliche, zum Theil höchst sinnreich construirte, besonders in Paris erfundene und verbesserte Lampen haben wegen der complicirten Construction und aus anderen Ursachen wenig Verbreitung gefunden. Carcel (1800) brachte zuerst ein Uhrwerk an, um das Oel aus dem Fuss der Lampe durch die Steigröhre mittelst einer durch Federkraft betriebenen sogenannten Priesterpumpe auf die Dochthöhe zu pumpen, und zwar in einer Menge, welche den Bedarf der Flamme während der ganzen Brennzeit übersteigt, wobei das überschüssige Oel aber wieder in den Fuss der Lampe zurückfliesst. Dies gewährt den Vortheil, dass das obere Dochtende nicht zu weit erhitzt, daher nicht zu stark verkohlt wird und so sein Aufsaugungsvermögen behält. Ein Uebelstand der Carcel'schen Lampen, die ein sehr schönes Licht geben, ist der, namentlich früher, hohe Preis und der Umstand, dass die Reparaturen wegen der subtilen Construction nicht überall leicht beschafft werden konnten.

Auf demselben Princip, wie die Carcellampe, beruht nun die sogenannte Moderateurlampe (Fig. 77); das Oel befindet sich hier auch im Fuss der Lampe, ein durch eine aufgezogene gewöhnliche Spiralfeder in Bewegung gesetzter Kolben *A* drückt das Oel hier wie bei der Carcellampe durch die Steigröhre *C* in überschüssiger Menge zum Docht; das nicht verbrauchte Oel fliesst in den Fuss der Lampe zurück, sammelt sich aber zunächst oberhalb des Kolbens, dringt dann beim Wiederaufziehen des Kolbens mittelst der Seitenventile *a a* unter denselben, um von hier wieder gehoben zu werden. Diese Feder- oder Modera-

Digitized by Google

teurlampen bieten die Vortheile der Carcellampen, haben vor denselben den Vorzug grösserer Einfachheit und daher eines niedrigeren Preises; sie sind daher jetzt mit Recht allgemein verbreitet und haben die anderen Lampen meistens verdrängt.

Fig. 77.

Beiläufig mag hier endlich noch erwähnt werden, dass man bei kleineren Lampen ein constantes Niveau des Oels zu bewirken versucht hat, indem man den Docht durch ein feines Glasröhrchen ersetzte, durch welches der Flamme gerade so viel Oel zugeführt wird als sie verzehrt. Man hat z. B. kleine, auf Oel schwimmende hohle Halbkugeln von dünnem Metallblech gemacht, in deren Mitte ein kleines, etwa 0,5 Zoll langes, an beiden Enden offenes Haarröhrchen steckt. Lässt man den Apparat auf Oel schwimmen, so steigt das Oel durch Capillarität bis in die Spitze des Glasröhrchens, lässt sich hier entzünden und brennt fort, bis das Röhrchen sich endlich vielleicht durch Kohle verstopft. Nach ähnlichem Princip kann man eine Lampe construiren, indem man in den Boden einer Flasche ein dünnes, spitzwinkelig oder in zwei rechten Winkeln gebogenes, aus zwei Theilen bestehendes Glasrohr anbringt. Die beiden Theile des Glasrohrs sind durch einen kleinen Hahn verbunden, durch welchen der Oelausfluss regulirt wird. Die Mündung des Glasrohrs, wo das Oel ausfliesst und angezündet wird, steht ungefähr in gleichem Niveau mit dem Boden der Flasche. Wird nun der Hahn nur so weit geöffnet, dass das Glasrohr sich vollständig mit Oel füllt, aber nicht überfliesst, und erhitzt man das Oel an der Mündung des Rohres bis zur Entzündung, so kann durch Stellung des Hahns der Oelzufluss so regulirt werden, dass die Flamme gleichmässig fortbrennt; begreiflich erhält man hier auch keine grosse Flamme.

Ausser den fetten Oelen haben in neuester Zeit auch verschiedene flüchtige Oele, hauptsächlich Kohlenwasserstoffe, zur Beleuchtung Anwendung gefunden. Diese Oele, die sehr kohlenstoffreich sind, geben bei der vollständigen Verbrennung ein sehr weisses Licht, von grösserer Leuchtkraft als das Licht der fetten Oele; sie russen aber leicht we-

Digitized by Google

gen ihres grossen Kohlenstoffgehalts. Von der grossen Anzahl solcher jetzt in den Handel kommenden Oele sollen nur die wichtigsten und bekanntesten hier aufgeführt werden.

Camphin ist der Name einer flüchtigen Beleuchtungsflüssigkeit, deren chemische Zusammensetzung sehr wechselnd ist. Ursprünglich war es durch wiederholte Destillation gereinigtes, vollkommen harzfreies Terpentinöl, das, um eine weniger kohlenstoffreiche Mischung zu erhalten, mit starkem Weingeist versetzt war (1 Vol. mit etwa 4 Vol. Alkohol von 93° bis 95° Tr.), weil man diesen Zusatz für nöthig hielt, um ein Verbrennen ohne Russen zu ermöglichen. Bei verbesserten Lampenconstructionen zeigte sich dieser Zusatz als unnöthig, und es kam ein Camphin in den Handel, das nichts weiter war als harzfreies Terpentinöl; statt dessen kommen jetzt, wegen grösserer Wohlfeilheit, Harzöle, gereinigtes Kienöl u. s. w. ebenfalls unter dem Namen Camphin im Handel vor. Die Rectification des Terpentinöls geschieht durch Mischen von 50 Gewichtstheilen des rohen Oels mit ebensoviel Wasser in einer kupfernen Blase, die nur zu $^2/_3$ gefüllt sein darf, Zusatz von einem Gewichtstheil frisch gelöschtem Kalk, Aufsetzen des Helms und Abdestilliren des Oels bei gut verstrichenen Fugen. Das überdestillirte auf dem Wasser schwimmende Oel wird mit einem Heber abgezogen, mit etwas zerrupftem Fliesspapier geschüttelt und zuletzt filtrirt. Es werden auf diese Weise 90 bis 95 Proc. gutes Camphin aus dem rohen Terpentinöl erhalten. Aus dem übelriechenden Kienöl gewinnt man das Camphin durch Schütteln desselben mit gleichviel Wasser, worin man vorher 5 bis 10 Proc. Chlorkalk vertheilt hat, Einfüllen des Gemenges in eine Destillirblase und Abdestilliren bis auf $^1/_3$ der Flüssigkeit. Das Destillat ist anfangs trübe, scheidet sich aber nach mehrtägigem Stehen in eine obere klare Schicht von Camphin und eine untere, Wasser.

Pinolin[1]) ist ein dem Camphin ziemlich nahe kommendes, in Belgien, Nordamerika und am Rhein häufig dargestelltes Beleuchtungsmittel; dasselbe wird durch Destillation von Fichtenharz bereitet. Das bei dieser Operation zuerst zwischen 130° und 160° C. übergehende ist die sogenannte flüchtige Essenz, *vive essence*, und aus dieser wird das Pinolin durch Schütteln mit Aetznatron und Umdestilliren mit Wasserdampf dargestellt. Das Destillat wird mit 10 Volumprocenten Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht oder mit einer Mischung von Schwefelsäure und fein geriebenem Braunstein geschüttelt, die Säure abgegossen und das Oel, nachdem man ihm zur vollständigen Entsäuerung Kalkmilch zugesetzt hat, nochmals mit Wasserdampf umdestillirt. Als wesentliche nähere Bestandtheile dieses Körpers sind die von Pelletier und Walther abgeschiedenen flüchtigen Substanzen, Retinaphta und Retinyl (s. diese Artikel und Pinusharz), anzusehen.

Oleon nennt Vohl[2]) ein leichtes Oel von 0,80 specif. Gewicht, welches er aus Fett gewinnt, indem er abgängiges Seifenwasser mit Chlorcalcium fällt, den Niederschlag nach dem Trocknen mit 0,1 gebrannten Kalk mengt, destillirt, das Destillat durch Behandlung zuerst mit kaustischer Lauge, dann mit Schwefelsäure reinigt, worauf bei der folgenden Rectification das leichtere Oel für sich aufgesammelt wird.

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 304. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 305.

Digitized by Google

Selligues begann zuerst in Frankreich bituminösen Schiefer zur Gewinnung von Oel durch Destillation zu benutzen; er wandte zuerst einen Schiefer von Vouvaut in der Vendée an, später verwandte er dazu den Schiefer von Autun, und das Oel, welches er im ungereinigten Zustande hauptsächlich zur Fabrikation von Leuchtgas (Schiefergas) benutzt, ward gereinigt als Schieferöl (*huile de schiste*) zum Brennen in Lampen in den Handel gebracht. In neuerer Zeit kommen nun eine Menge solcher flüchtigen, zu Beleuchtungszwecken verwendbaren Oele in den Handel unter den Namen Photogen, Mineralöl, Hydrocarbür, Kohlennaphta, Solaröl u. s. w. vor, die durch Reinigung aus dem durch Destillation verschiedener Substanzen gewonnenen rohen Theer dargestellt werden. Es dienen zur Darstellung solchen Theers: Bogheadkohle (z. B. in Schottland und in Hamburg), Torf (z. B. in Irland), Blätterschiefer oder Blätterkohle oder bituminöser Schiefer (z. B. in Bonn), Braunkohle z. B. in Schöbritz bei Aussig), auch der in den Steinkohlengasfabriken als Nebenproduct sich ergebende Theer wird zu solchen Oelen verwendet.

Ueber die Destillationsproducte dieser Substanzen sind vielfache Versuche und Erfahrungen mitgetheilt, theils über die Art der Destillation und die angewendeten Apparate und über die Ausbeute bei Anwendung verschiedener Rohmateriale, so wie über die Trennung und Reinigung der Producte. Erwähnenswerth sind besonders die Mittheilungen von Vohl[1]), Wagenmann[2]), Angerstein[3]), Fresenius[4]), Engelbach[5]), Schröder[6]) und C. Müller[7]). Wir können nur die hauptsächlichsten Resultate hier kurz mittheilen, und müssen wegen der Einzelheiten auf die Literatur verweisen.

In Deutschland, Frankreich und England sind grossartige Etablissements entstanden, solche flüchtige Beleuchtungsöle in grossen Quantitäten darzustellen.

Nach Vohl muss, um die Theerausbeute möglichst zu erhöhen, im Anfange des Destillationsprocesses nur mässige Hitze angewandt und diese gegen das Ende nur bis zur Rothgluth gesteigert werden, und die Abzugsröhren der Retorten müssen weit genug sein, um die gebildeten Dämpfe nicht zu lange in den heissen Retorten zurückzuhalten, da bei Vernachlässigung dieser beiden Rücksichten auf Kosten des Theers mehr Gas gebildet wird. Ein mässiger Feuchtigkeitsgehalt der Kohlen soll ebenfalls die günstige Wirkung haben, dass nicht so leicht Ueberhitzung und in Folge derselben Zersetzung der verdichtbaren Dämpfe in eigentliche Gase stattfindet. Die von ihm als zweckentsprechendst gefundenen Destillationsapparate sind liegende Retorten, ähnlich den in Gasfabriken gebrauchten. Er wandte solche von 8′ Länge, 30″ Breite und 12″ Höhe, an, deren Ausmündungsrohr 6″ lichte Weite hatte. Zur Aufsammlung von Theer, ammoniakhaltigem Theerwasser u. s. w. dienen eiserne Re-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 9 und Bd. XCVIII, S. 181. — Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 216; Bd. CX, S. 63; Bd. CXLIV, S. 444; Bd. CXLV, S. 47 u. 51; Polytechn. Centralbl. 1856, S. 683, 688 und 1009; 1857, S. 1383, 1496 u. 1575. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXV, S. 138; Bd. CXXXIX, S. 43, 293, 302; Bd. CXLV, S. 158, 309; Polytechn. Centralbl. 1856, S. 622, 811 u. 1057; 1857, S. 1382. — [3]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 133. — [4]) Ebendas. Bd. CXXXVIII, S. 129. — [5]) Ebendas. Bd. CXXXVIII, S. 380. — [6]) Ebendas. Bd. CXXXVIII, S. 437. — [7]) Polytechn. Centralbl. 1857, S. 769; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVI, S. 210.

servoirs oder Fässer. Das zu diesen Behältern führende Sammelrohr ist mit Tüchern umwickelt, die durch Feuchterhalten dessen Abkühlung bewirken. Condensirend wirkende feste Substanzen im Inneren der Apparate nach Art der in den Gasbereitungsanstalten gebräuchlichen „Wascher“ verwirft Vohl, weil sie den Druck in den Retorten vermehren. Die Gase lassen sich unter den Rost in den Verbrennungsraum leiten und als Heizmaterial gebrauchen. Während die von Vohl untersuchten 15 Sorten Braunkohlen eine Theerausbeute, die zwischen 1,5 und 12,8 Proc. schwankte, drei Liasschiefer von verschiedenen Fundorten 9 bis 10,6 Proc. und 5 verschiedenen Torfsorten 5,6 bis 9,2 Proc. Theer lieferten, erhielt er von dem Bonner Blätterschiefer 20 Proc. Theer.

Andere Apparate sind von Belford und von Wagenmann angegeben worden, es sind Oefen, in welchen die Braunkohlen und Schiefer bei etwas beschränktem Luftzug verbrennen, die mit Verdichtungskammern versehen sind, worin sich die verdichtbaren Destillations- sammt den Verbrennungsproducten sammeln. In dem Retortenapparat hat man jedoch den Gang der Operation weit sicherer in der Gewalt.

Ueber die weitere Verarbeitung und Reinigung des Torf- und Blätterkohlen- oder Braunkohlentheers sind in den letzten Jahren mehrfältige Mittheilungen gemacht worden; ziemlich ins Einzelne eingehend sind diejenigen von Wagenmann, der sich sein Verfahren in England patentiren liess. Die erste Operation, welcher der Theer unterworfen wurde, bezweckt die Entfernung des Schwefelammoniums. Dies geschieht durch inniges Mischen desselben mit 4 Proc. Eisenvitriollösung bei einer Temperatur von ungefähr 30° C. in eisernen Trommeln von 5000 Pfd. Inhalt, worin eiserne Rührer angebracht sind. Der so gereinigte Theer wird nun der Destillation unterworfen, die mittelst Einleiten von Dampf in mit Theer gefüllte grosse Destillirblasen bewirkt wird. Das Abzugsrohr ist sehr lang (100′) und gut gekühlt, die übergehenden Flüssigkeiten werden nicht sämmtlich im gleichen Apparat aufgefangen, sondern in drei Portionen getrennt. Das zuerst Uebergehende von einem specif. Gewicht zwischen 0,700 und 0,856 wird gesondert gesammelt, dann die Vorlage gewechselt um die Flüssigkeit, die 0,856 bis 0,900 specif. Gewicht hat darin aufzunehmen, und alles was über 0,9 specif. Gewicht hat, wird wiederum in einer andern Vorlage aufgenommen, in der letzteren Flüssigkeit vornehmlich ist das Paraffin enthalten.

Jede der drei Flüssigkeiten wird auf 60° C. erwärmt und allmälig mit Schwefelsäure, Salzsäure und doppelt-chromsaurem Kali versetzt.

Es erhält die	1ste 4 Pr.,	die 2te 6 Pr.,	die 3te 8 Pr.	engl. Schwefelsäure.
» »	» » 1	» » » $1\frac{1}{2}$	» » » 2	» Salzsäure.
» »	» » $\frac{1}{2}$	» » » $\frac{3}{4}$	» » » 1	» doppelt-chroms. Kali.

Nach gutem Mischen werden die sauren Flüssigkeiten abgezapft und das obenaufschwimmende Oel mit je 2, 3 und 4 Proc. Aetznatronlauge von 1,53 specif. Gewicht (50° B.) in eisernen Trommeln gemischt und der Destillation unterworfen. Auch bei dieser zweiten Destillation werden die Destillate getrennt aufgefangen. Aus dem ersten Product mit noch einem Theil des zweiten erhält man so eine Flüssigkeit von 0,82 specif. Gewicht, welches unter dem Namen Photogen oder Mineralöl in den Handel kommt und in eigens dazu construirten Lampen verbrannt wird.

Ein anderer Theil des Destillationsproductes von der zweiten

Digitized by Google

Flüssigkeit, welcher ein specif. Gewicht von 0,88 bis 0,9 hat, heisst im Handel Solaröl und ist in Moderateurlampen verbrennbar.

Der Rest von 2 mit einem Theil von 3 gemischt, giebt ein Schmieröl. Den Rest von 3 endlich bringt man in einen Keller, wo sich in einigen Wochen Paraffin daraus scheidet, das man von den flüssigen Theilen zuerst mit Centrifugalmaschinen und darauf vollends durch starken Druck mit hydraulischen Pressen rein macht. Es wird umgeschmolzen und mit 50 Proc. Schwefelsäure auf 150° C. erhitzt, erstarren gelassen, die Säure abgezapft, das Feste gepresst, nochmals geschmolzen mit 70 Proc. Schwefelsäure bei 150° C., wieder durch Abzapfen und Pressen von Säure getrennt, $\frac{1}{2}$ Proc. Stearin und 1 Proc. Aetzlauge von 1,38 specif. Gew. (40° B.) zugesetzt, geschmolzen und von den am Boden befindlichen Unreinigkeiten abgelassen.

Es ist nicht zu leugnen, dass sich dies Verfahren vereinfachen lassen könne; dass der gleichzeitigen Einwirkung hoher Temperatur und grösserer Mengen concentrirter Schwefelsäure auch das reine Paraffin nicht widersteht, und dass sich in den Theerölen Substanzen befinden (das Phenyloxydhydrat, Phenylsäure oder Carbolsäure), deren Natur die vorgängige Behandlung mit Kalilauge rathsam erscheinen lässt, da sie sich mit demselben verbinden und daraus wieder abgeschieden werden können.

Auch der Theer, der sich bei der Leuchtgaserzeugung aus Steinkohlen ergiebt, wird auf ähnliche Weise verarbeitet. Die ölartigen Producte werden jedoch mehr zur Bereitung von Firnissöl, unreinem Benzol und Carbolsäure (sogenanntem Steinkohlenkreosot) als zu Beleuchtungsmitteln benutzt. Die Operationen haben grosse Aehnlichkeit mit den eben beschriebenen. Charakteristisch ist, dass dieser Theer kein Paraffin, sondern Naphtalin enthält, welches beinahe sämmtliche Destillationsproducte begleitet. Dieser Bestandtheil ist wohl auch die Ursache, dass die aus Steinkohlentheer erzeugten Naphten mehr russen beim Brennen als die oben beschriebenen Leuchtöle, da das Naphtalin ($C_{20}H_8$) ein Kohlenwasserstoff von viel höherem Kohlenstoffgehalt ist als die meisten übrigen. Die Rückstände von der Theerdestillation, eine schwarze glänzende Asphalt ähnliche Masse, unter dem Namen schwarzes Pech oder künstlicher Asphalt bekannt, dient zu ähnlichen Zwecken, wie der natürliche Asphalt: zu Mastikarbeiten, oder durch Auflösen in der leichten, ölartigen von dem Theer abdestillirten Flüssigkeit zur Darstellung schwarzer Firnisse.

Die Apparate für das Umdestilliren des Steinkohlentheers sind sehr mannigfaltig construirt. Es wird gegenwärtig meist ein liegender cylindrischer Dampfkessel mit weitem und niedrigem Helm, und in freiem Feuer ruhend gebraucht. In den Kessel leitet man, nachdem die Destillation begonnen hat, Wasserdampf, der aus einem andern Dampfkessel entwickelt wird, damit die schweren Dämpfe schneller und vollständiger aus dem Kesselraum abgeführt werden. Auch für die zweite Destillation oder Rectification der Oele dienen ähnliche Apparate. Wagenmann hat indess an deren Stelle einen Vacuumapparat, ähnlich demjenigen, der in der Zuckerindustrie gebraucht wird, angegeben, von dessen Anwendung als Hauptvortheil eine grössere Oelausbeute resultiren soll.

Seit kurzer Zeit kommt ostindisches Erdöl, eine bituminöse, halbflüssige Masse, in grosser Menge nach England, wo man angefan-

Digitized by Google

gen hat, daraus ein leichtflüssiges zur Beleuchtung in Lampen verwendbares Oel darzustellen. Das rohe Erdöl ist von Butterconsistenz, bei 14° C. von 0,83 specif. Gewicht; es riecht schwach dem Petroleum ähnlich; durch Destillation und Reinigen des Destillats mit Aetznatron und Schwefelsäure wurden von 100 Thln. rohem Erdöl 40,5 Thle. reines leichtes Oel erhalten von 0,83 specif. Gewicht (*sprit*) von angenehmem ätherischen Geruch, welches sich in Lampen wie Camphin und Terpentinöl verbrennen lässt (Vohl[1]).

Ueber die Zusammensetzung der in den Handel gebrachten flüchtigen Leuchtöle lässt sich allgemein nur so viel sagen, dass sie Gemische von Kohlenwasserstoffen der verschiedensten Zusammensetzung sind, welche wohl selten ganz frei sein werden von sauerstoffhaltigen Körpern (z. B. Carbolsäure); dass wir es in diesen Flüssigkeiten mit Gemischen verschiedener Substanzen zu thun haben, beweist die Veränderlichkeit des Siedepunktes; alle beginnen bei einer gewissen niedrigen Temperatur zu destilliren, und diese steigt, je länger man das Sieden fortdauern lässt. Die in diesen Oelen vorkommenden Kohlenwasserstoffe gehören zum Theil der Reihe C_nH_{n+1}, Butyl u. s. w. an, wenigstens hat G. Williams die der Einwirkung concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure widerstehenden Kohlenwasserstoffe als in diese Reihe gehörend erkannt; es ist ferner sehr wahrscheinlich, dass sich Homologe des Elaylgases darunter finden, wären es auch nur die verschiedenen bis jetzt Paraffin genannten festen Kohlenwasserstoffe, die zum Theil in den Oelen gelöst bleiben; Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe ($C_{5n}H_{4n}$) der Terebene oder Camphene fehlen jedenfalls auch nicht in dem Camphin und den Destillationsproducten harzreicher Hölzer; die Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe der Homologen des Benzin ($C_6 + nC_2H_2$) kommen gewiss in grösserer Menge vor; das Benzin selbst, oder der isomere Kohlenwasserstoff lässt sich aus diesen Oelen ziemlich rein und in nicht unbedeutenden Quantitäten ausscheiden, und endlich beweist die Gegenwart des Naphtalins, dass auch Kohlenwasserstoffe von noch höherem Kohlenstoffgehalt zu den Bestandtheilen dieser Leuchtöle gehören.

Die verschiedenen als Beleuchtungsmittel benutzten ätherischen Oele, Camphin und Pinolin, Mineralöl, Photogen etc. sind alle sehr reich an Kohlenstoff, in den gewöhnlichen Lampen geben sie russende Flammen, sie bedürfen deshalb besonderer Lampen. Besondere Sorgfalt ist bei ihrem Gebrauch zu empfehlen, weil sie flüchtig und ziemlich leicht entzündbar sind; sie sind unter 15° C. nur schwierig, zwischen 15° bis 30° C. leichter, über 30° C. durch einen flammend brennenden Spahn ziemlich leicht entzündbar.

Bei den Lampen für Camphin, Photogen und ähnliche leichte Oele sind Vorrichtungen, um ein gleichbleibendes Niveau des Oels zu bewirken, wie Sturzflasche, Druckwerke u. s. w. unnöthig und sogar nachtheilig, weil das Oel wegen seiner Dünnflüssigkeit und seines geringen specifischen Gewichtes leicht vom Docht angesaugt wird, es hier aber unthunlich ist, der Flamme ein Uebermaass von Brennstoff zuzuführen, weil dieses sich hier vergasen und, weil unverbrannt verdampfend, Geruch verbreiten würde, was um so mehr zu vermeiden ist, da sie meistens sich durch einen penetranten, zum Theil höchst unangenehmen Geruch auszeichnen. Vor allem ist daher nöthig, der Flamme hin-

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 374.

reichend Luft zuzuführen, und sie damit in vollständige Berührung zu bringen.

Zuerst verbrannte **Lüdersdorff** in seinen sogenannten Gas- oder Dampflampen ein Gemenge von Terpentinöl mit Alkohol mit Hülfe eines nicht hervorstehenden Dochtes, indem das Gemenge, einmal erhitzt, durch die Flamme selbst so weit heiss gehalten wird, dass sich fortwährend hinreichend Gas entwickelt, die Flamme zu unterhalten. Jetzt benutzt man ausschliessend Lampen mit Docht, wie bei fettem Oel. In dem meistens gläsernen Oelgefäss hängt ein flacher oder ein cylindrischer Docht, letzterer in einer eigenthümlich gestalteten Dochthülse, wodurch die Luft ungehindert auch zur inneren Seite des Dochtes gelangen kann. Um den Luftstrom an die Flamme heranzupressen, ist in dem Zugglase selbst eine starke Einschnürung angebracht, oder der untere Theil des Glases ist mit einem Blechdeckel versehen, der eine enge Oeffnung hat, und auf dem das cylindrische höhere Zugglas steht, wie diese Vorrichtungen auch bei gewöhnlichen Oellampen gebräuchlich sind.

Die genannten flüchtigen Oele, in passenden Lampen verbrannt, geben sehr weisse Flammen, die an Glanz- und Lichtstärke den Steinkohlengasflammen nicht nachstehen; diese Beleuchtungsmethode eignet sich daher besonders für solche Orte, wo keine Gasbeleuchtung vorhanden, aber eine helle Beleuchtung erforderlich ist; sie hat zwei Nachtheile, zuerst die leichte Entzündlichkeit des Materials, was beim möglichen Umfallen der Lampe eine Entzündung des ausfliessenden Oels zur Folge haben kann, und den Umstand, dass das Oel meistens einen starken unangenehmen Geruch hat (besonders wenn es schwefelhaltende Verbindungen enthält, wie z. B. manches Schieferöl), was in Betracht kommt, weil leicht ein kleiner Theil des Oels, wenn auch nur zuweilen unverbrannt, entweicht. Diese Oele eignen sich mehr zur Beleuchtung von Strassen oder grösseren offenen oder nicht vollständig geschlossenen Räumen, Eisenbahnwagen, Magazinen, Fabriken etc. Als wesentlicher Vortheil ist dagegen noch zu erwähnen, dass das Licht sich meistens wohlfeiler als Oelbeleuchtung stellt.

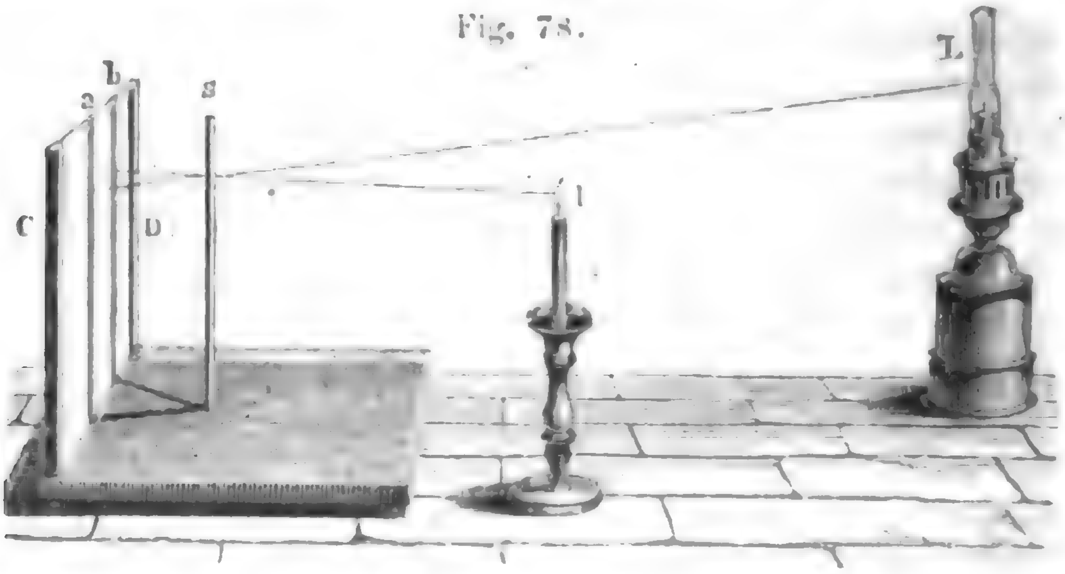
Photometrie. Das Messen der von einer Flamme ausstrahlenden Lichtmenge nach absolutem Maasse ist nicht möglich, man kann nur vergleichungsweise bestimmen, wie viel mehr oder weniger Licht eine Flamme ausstrahlt als eine andere. Man bedarf also zu photometrischen Untersuchungen einer Einheit, d. h. einer Normalflamme, mit welcher die zu untersuchenden Flammen in Absicht auf ihre Lichtstärke verglichen werden sollen; es sei hier nur vorläufig gesagt, dass hierzu gewöhnlich eine Wachs- oder Wallrathskerze von einem gewissen Gewichte dient.

Der Inbegriff der zur Lichtstärkevergleichung gebräuchlichen Untersuchungsmethoden ist die Photometrie. Der physikalische Lehrsatz: dass die Intensität der Beleuchtung sich umgekehrt verhält wie das Quadrat der Entfernung der Lichtquelle von der beleuchteten Fläche, wird in verschiedener Weise bei den photometrischen Methoden zu Hülfe gezogen. Eine einfache und noch zuweilen gebrauchte Vorrichtung ist das Photometer (Fig. 78 s. f. S.) von **Rumford**. S ist ein verticales dunkles und mattes Stäbchen von Bleistiftdicke, CD ein weisser Schirm, l und L die zwei miteinander zu vergleichenden Flammen. b ist der Schatten des Stäbchens, den es in Folge der Stellung der Kerzenflamme l auf den Schirm CD wirft, a der Schatten von S, in der Verlängerung der Linie LS. Der Schatten a ist aber

Digitized by Google

von der Flamme *l*, der Schatten *b* von der Flamme *L* beleuchtet, und zwar werden die beiden Schatten gleichdunkel erscheinen, wenn *l*

Fig. 78.



den ersteren ebenso stark zu beleuchten vermag als *L* den letzteren. Durch Entfernen oder Nähern der einen oder andern Flamme in senkrechter Richtung von *CD* kann aber begreiflicherweise auch bewirkt werden, dass die beiden Schatten gleich dunkel erscheinen. Sobald dies erreicht ist, werden die Entfernungen der Flamme *l* sowie die der Flamme *L* von *CD* gemessen und die gefundenen Zahlen ins Quadrat erhoben, wodurch man Werthe erhält, die das Verhältniss der Lichtintensitäten der beiden Flammen ausdrücken. Die Resultate sind nach der Stellung des Beobachters differirend, wobei besonders auch die Farbe der beiden Lichtquellen Unterschiede hervorbringt; wesentlich ist für die Genauigkeit des Resultates, dass die Flammen der beleuchteten Fläche nicht zu nahe stehen.

Bunsen hat ein neues Hülfsmittel in der Photometrie eingeführt, dessen man sich jetzt sehr häufig und in verschiedenen Modificationen bedient. Es ist eine zum Theil transparent gemachte und zum Theil unverändert gelassene Papierscheibe. Ein Stück weisses, geleimtes Schreibpapier wird mittelst eines Pinsels mit einer Auflösung von Wallrath in Steinöl bestrichen und in der Mitte eine kreisrunde Stelle von etwa $1/2$ Centimeter Durchmesser gelassen. Oder man lässt auf ziemlich starkes Schreibpapier von einer Stearinkerze einige Tropfen flüssiges Stearin fallen, erwärmt dann das Papier so schwach, dass das Fett eben eindringt, ohne es ganz durchscheinend zu machen. Die befettete Scheibe wird zwischen die beiden der Vergleichung unterworfenen Flammen gestellt; das reine Papier wird auf der Seite, die schwächer beleuchtet ist, dunkler, auf der stärker beleuchteten Seite heller erscheinen als der Fettfleck.

In England findet sich eine Ausführung der Bunsen'schen Idee im Gebrauch, die sich von der sogenannten optischen Bank der physikalischen Cabinette nicht viel unterscheidet. Die beiden zu vergleichenden Flammen stehen fest am Ende der Bank und zwischen denselben ist der Schirm mit der befetteten Papierscheibe auf einer horizontalen Schiene beweglich aufgestellt. In Fig. 79 ist auf der horizontalen Schiene ein einfacher Maassstab angebracht.

Anstatt des Maassstabes sind auf den englischen Photometern, die von Wight construirt sich im Handel befinden, bei feststehenden Flammen direct die Lichtstärken, die sich aus den verschiedenen Stellungen des ergeben, aufgezeichnet. Die Ziffer 1 z. B. steht hier genau in

Digitized by Google

der Mitte zwischen beiden Flammen, Ziffer 4 an einer Stelle, die von dem Lichte *a* doppelt so weit entfernt ist als vom Lichte *b*. Ziffer 9 an einer Stelle, die den Raum zwischen den beiden Flammen in einerseits $^1/_4$, andererseits $^3/_4$ abtheilt; Ziffer 16 an der Stelle, von der nach dem Lichte *a* die Entfernung $= ^1/_5$ der ganzen Länge der Schiene, die nach dem Lichte *b* $^4/_5$ dieser Länge beträgt. Die Ziffern zwischen den Quadratzahlen 1, 4, 9, 16 sind durch Aufsuchen der Wurzeln auf ganz dieselbe Weise aufgetragen. Die Ziffer 12 z. B. steht, wenn man sich die ganze Länge in 4,464 gleiche Theile getheilt denkt, an der Stelle, die von der einen Flamme um 4,464 ($= \sqrt{12}$) solcher Theile von der anderen um 1 Theil entfernt ist.

Fig. 79.

Es zeigen sich beim Gebrauch dieses Photometers manche Schwierigkeiten. Zunächst ist es wesentlich, dass der Maassstab nicht zu kurz sei, am besten wird er etwa 10 Fuss lang genommen. Dann darf das Papier weder zu viel noch zu wenig durchscheinend sein, im ersten Fall verschwindet der Fleck nie vollständig, im letzteren Fall nicht nur an einem Punkt, sondern innerhalb gewisser entfernt von einander liegender Gränzen; ist der Grad der Durchscheinenheit der richtige, so muss der Fettfleck nur in einer bestimmten Entfernung von beiden Flammen unsichtbar erscheinen, sobald er einer oder der anderen Flamme näher gerückt wird, sogleich wieder sichtbar werden. Man erhält aber nicht die genau gleichen Resultate, ob man das Papier von einer oder

Digitized by Google

von der anderen Seite betrachtet; nöthig ist es, dass man beim Ansehen der rechten und der linken Seite des Schirmes das Auge jedesmal in möglichst denselben Winkel gegen die Schirmfläche bringe und sich gegen das gleichzeitige Eindringen des Lichtes, das von der hinter dem Schirme liegenden Flamme kommt, schütze. Man erhält bessere Resultate, wenn man hinter dem Schirm zwei Planspiegel anbringt, die gegen einander ungefähr im rechten Winkel aufgestellt sind und so, dass die Ebene des Schirmes, der zum Theil zwischen ihnen steht, gegen jeden derselben die gleiche Neigung hat. Der Beobachter, der in der Richtung des Schirmes auf die beiden Spiegel sieht, erblickt dann gleichzeitig die von den Spiegeln zurückgeworfenen Bilder der beiden Schirmseiten.

Endlich haben sehr grossen Einfluss die reflectirenden Wände des Zimmers, worin man beobachtet. Angenommen, die Gasflamme mit einem Schnittbrenner sei ebensoweit von der einen weissen Wand des Zimmers entfernt, als die Flamme der Normalkerze (Wachs oder Wallrath) von der gegenüberliegenden, so wird, da die Gasflamme mit der Breitseite gegen die erste Wand gekehrt ist, und dieser viel mehr Licht zuwirft, als die Kerzenflamme der ihr nähern anderen Wand, die erstere mehr Licht gegen die der Gasflamme zugekehrte Seite des Schirmes reflectiren, als die andere gegen die der Kerze zugewandte Schirmseite. Es wird sich also der Effect der Gasflamme, oder allgemein immer der stärkeren Flamme bedeutend durch helle reflectirende Wände verstärken, woraus hervorgeht, dass exacte Beobachtungen nur in einem mit matten schwarzen Wänden versehenen oder mit schwarzem Tuch behangenen Beobachtungsraum vorgenommen werden können.

Bunsen hat dem Instrumente dadurch eine verbesserte Einrichtung gegeben, dass er sowohl die Normalkerze, als die Flamme, deren Lichtstärke zu suchen ist, mit einer dritten Lichtquelle vergleicht, die er in ein dunkeles Gehäuse einschliesst, an dessen einer Wand sich der transparente Papierschein befindet. Auf diese Weise hat der Beobachter immer nur eine und dieselbe Seite des Schirmes zu betrachten. Die Normalkerze steht etwa in einer Entfernung von 4 Zoll von dem Schirme; im Inneren des Gehäuses befindet sich ein kleines Gasflämmchen, das man mittelst des Gashahns sowohl als durch Nähern und Entfernen vom Schirme so reguliren kann, dass es den Effect der Normalkerze auf den Schirm genau aufhebt, d. h. dass der Schirm weder einen dunklen noch hellen Fleck zeigt. Ist dies erreicht (das Gas, welches das Flämmchen im Inneren des Gehäuses speist, muss während des ganzen Versuches unter genau dem gleichen Druck bleiben), so wird das Gehäuse um 180° gedreht, d. h. so gestellt, dass der Schirm der andern zu untersuchenden Flamme gegenüber, die Normalkerze aber auf der Hinterseite steht oder ganz entfernt ist. Das ganze Gehäuse mit dem durch einen Kautschukschlauch gespeisten Gasflämmchen und der Normalkerze lässt sich mittelst eines Wagens auf einer Schiene vor und rückwärts schieben, und so gegen die Flamme stellen, dass der Fleck auf dem Schirme verschwindet. Auf der Schiene ist ein Maassstab aufgetragen, an dem die den Stellungen des Gehäuses entsprechenden Lichtstärken der äusseren Flamme unmittelbar abgelesen werden können.

Es sind noch andere Photometer, grösstentheils auf ganz andere physikalische Principien gegründet, vorgeschlagen worden, so das von

Ritchie, von Beer[1]), von Babinet[2]), von Bernard[3]), Foucault und Andern, die aber für die Zwecke des Beleuchtungswesens sehr wenig in Gebrauch gekommen sind.

Die Genauigkeit der photometrischen Versuche wird mehr als von den Mängeln der photometrischen Instrumente, von der Unzuverlässigkeit der als Einheit gebräuchlichen Normalflamme beeinträchtigt. Man wählt hierzu meist Kerzen: in England Wallrathkerzen 5 auf das engl. Pfund, in Deutschland gewöhnlich Wachskerzen von verschiedenem Gewicht, 4, 5 oder 6 auf das Pfund. Abgesehen von der Unsicherheit, welche die Verschiedenheit des Materials, des Dochtes und des Gewichtes der Kerzen mit sich bringt, führt deren unregelmässiges Brennen zu vielen nothwendigen Schwankungen der Beobachtung; die zur Vergleichung z. B. mit der Gasflamme dienende Kerzenflamme muss eine bestimmte Höhe haben, der Docht darf während des Versuchs nicht zu lang und nicht zu kurz sein, so dass der Consum an Brennmaterial ein möglichst constanter bleibt. Die Bedingung des ruhigen constanten Brenners lassen sich immer nur eine kurze Zeit lang unverändert erhalten, deshalb gewährt eine Kerze einen weniger passenden, weil schwankenden Maassstab; zweckmässig ist es, wie Bunsen auch that, zuerst nach der Kerze ein Gaslicht von gleicher Stärke zu normiren, und dieses als Maassstab oder Einheit zu gebrauchen; bleibt der Druck an Consum desselben Gases gleich, was sich leicht erreichen lässt, so hat man eine constante Einheit.

Gute Lampen, die gleichmässig brennen, würden auch vor Kerzen den Vorzug als photometrische Einheit verdienen, wenn es möglich wäre, überall die nämlichen Constructions- und Maassverhältnisse der Lampe einzuführen, um die Resultate verschiedener Beobachter unter einander vergleichbar zu machen. Auch daraus entstehen nicht kleine Schwierigkeiten für ein genaues Beobachten, dass die Einheit, ein gewöhnliches Kerzenlicht, oft mit Flammen von der mehr als 16- bis 20fachen Lichtstärke verglichen werden soll, weil; um es an dem Bunsen'schen Photometer klar zu machen, dem Unterschied der Lichtstärke zwischen 1 und 4 also von 3 Einheiten ein Stück der Schiene, worauf der Schieber steht, entspricht, welches $^1/_6$ ihrer ganzen Länge, dem Unterschied der 5 Einheiten zwischen 4 und 9 ein Schienenstück von nur $^1/_{12}$ der Schienenlänge, dem Unterschied der 7 Einheiten zwischen 9 und 16 nur ein Schienenstück von $^1/_{20}$ der ganzen Entfernung u. s. w. zwischen den beiden Kerzen entspricht. Die geringsten Verschiebungen des Schirms, oder bei der zweiterwähnten Construction, des Gehäuses, mit dem Normallicht, die nöthig sind um den Fleck auf der transparenten Scheibe zum Verschwinden zu bringen, werden also schon bedeutende Differenzen beim Ablesen der Lichtstärken zur Folge haben, wenn die Flamme, deren Lichtstärke gesucht wird, um vieles heller ist als die Normalkerze. Deshalb ist es jedenfalls nothwendig, sich ein empfindliches Papier darzustellen, und die beiden zu vergleichenden Flammen etwa 10 Fuss entfernt von einander zu stellen, wie oben angegeben. Von exacten Messungen sind auch im besten Fall aus den verschiedenen angegebenen Gründen alle photometrischen Beobach-

---

[1]) Pogg. Annal., T. LXXXVIII. S. 114. u. Dingl. polytech. Journ. Bd. CXXVIII, S. 329. — [2]) Compt. rend. T. XXXVII, p. 774. — [3]) Compt. rend. T. XXXVI, p. 728.

Digitized by Google

tungen weit entfernt, und da sie die Grundlage für die Werthung der einzelnen Beleuchtungsmittel bilden, ist auch diese mit einer Menge von Unsicherheiten behaftet.

Die relative Leuchtkraft (L), d. h. die relative Lichtmenge, die verschiedene Flammen in einer gegebenen Zeit bei gleichem Consum liefern, wird gefunden einerseits aus der Ermittelung der Lichtstärken (m) und andererseits dem Consum (q) und Division des letzteren Werthes in den ersten $\left(L = \frac{m}{q}\right)$.

Es versteht sich von selbst, dass man die Möglichkeit einer Vergleichung dieser Quotienten nur erhalten kann, wenn für den Consum gleichartige, d. h. vergleichbare Ausdrücke gegeben sind. Die Leuchtkraft von Oel oder Wachs, deren Consum in Gewichtstheilen ausgedrückt wird, lässt sich nicht vergleichen mit der von Gasen, die dem Volumen nach gemessen werden. Zu bemerken ist ferner, dass man, wie bei der Lichtstärke, auch für den Begriff der Leuchtkraft gewöhnlich eine Einheit durch Umrechnung aufstellt, da durch Division $\frac{m}{q}$ eine solche nicht immer sich von selbst ergiebt. Die direct gefundenen (L), wie die auf eine Einheit zurückgeführten Quotienten (L'), sind Ausdrücke, die für die Praxis noch unvollständig sind, und praktische Bedeutung erst gewinnen durch Hereinziehen eines weiteren Elements: des Preises der Beleuchtungsmittel. Das Datum des Preises aber lässt sich auf verschiedene Weise in der Frage der Beleuchtungskosten verwenden. 1. Zur Bestimmung der Kosten verschiedener Beleuchtungsmittel zurückgeführt auf gleiche Lichtstärke, oder des eigentlichen Leuchtwerthes (W), und 2. zur Bestimmung der Kosten des Beleuchtungsmittels während einer gewissen Zeit, ganz abgesehen von der Helligkeit, die es giebt. Die letztere Frage hat natürlich mit der Photometrie nichts gemein, dennoch ist sie diejenige von beiden, welcher für viele Fälle des täglichen Lebens die höhere Wichtigkeit beigelegt wird, denn viel öfter handelt es sich darum, was ein, wenn auch kümmerliches Beleuchtungsmittel pro Stunde kostet, als darum, ob für eine gewisse Ausgabe das eine Licht heller sei als das andere. Ist p der Preis für ein Beleuchtungsmittel (die Vergleichseinheit = 100 genommen), so ist der Leuchtwerth

$$W = \frac{m}{q \times \frac{p}{100}} \text{ oder } w = \frac{m \times 100}{q \times p}.$$

Die Resultate, welche bei Untersuchung über Helligkeit, Consum und Leuchtkraft verschiedener Kerzen und Oellampen erhalten wurden, stimmen nun nicht immer überein, nicht bei verschiedenen Beobachtern, selbst nicht bei verschiedenen Versuchen desselben Beobachters; diese Erscheinung fällt weniger auf, wenn man bedenkt, dass Consum und Lichtentwickelung wechseln muss nach Beschaffenheit des Dochtes, nach seinem Verhalten beim Brennen, das abhängig ist von manchen äussern Umständen. Ueberdies ist ja das Leuchtmaterial selbst nicht immer von gleicher Qualität, wenn auch gleichbenannt, Talg, Stearinsäure und selbst Wachs, wie es verarbeitet wird, sind wechselnde Gemenge, ebenso das Rüböl, und man ist daher nie sicher in Hinsicht auf die Qualität des Leuchtstoffes, endlich trägt noch die Unvollkom-

Digitized by Google

menheit der photometrischen Versuche zu den schwankenden Resultaten bei.

Karmarsch giebt bei Kerzen folgende Resultate:

		Consum in einer Stunde.	Lichtstärke Wachs = 100.
Talgkerzen	6 pro Pfd. . . .	8,91 Grm. . . .	81
Stearinkerzen	4 „ „	9,94 „	98
„	5 „ „	9,50 „	92
„	6 „ „	9,20 „	89
„	8 „ „	8,62 „	82
Wachskerzen	4 „ „	8,77 „	100
„	6 „ „	8,04 „	92
„	8 „ „	7,16 „	83
Wallrathkerzen	4 „ „	9,65 „	118
„	5 „ „	8,62 „	100
„	6 „ „	8,04 „	96

Aus dieser Tabelle ergiebt sich die nachstehend unter a. angegebene durchschnittliche Leuchtkraft; bei einer andern Versuchsreihe fand Karmarsch die unter b. aufgeführten Resultate; Karstens giebt die Zahlen c. und d., Péclet die Zahl e. an.

	a.	b.	c.	d.	e.
Wachs . . .	100	100	100	100	100
Wallrath . .	104	108	183	103	—
Stearinsäure .	84	104	120	98	120
Talg	80	128	99	80	99
Paraffin . . .	—	138	—	—	222

Wenn bei diesen Versuchen die Leuchtkraft der Talgkerzen zum Theil besonders hoch gefunden ist, so muss man bedenken, dass nur die im günstigsten Moment erzeugte Helligkeit durch den Versuch bestimmt wird, die durchschnittliche Helligkeit jedenfalls viel geringer ist, dann ist aber auch die Ungleichartigkeit des Materials in Anschlag zu bringen.

Kohlmann giebt die Leuchtkraft der Paraffinkerzen 1,9 mal so hoch als die von Stearinkerzen an.

Zum Vergleich der Differenz in Consum und Helligkeit beim Verbrennen von Oel in verschiedenen Lampen mögen folgende Zahlen Platz finden:

	Durchmesser des Dochtes. Linien.	Lichtstärke, die einer Talgkerze = 1.	Consum in einer Stunde. Gramme.	Consum f. die Lichtstärke von einer Talgkerze. Gramme.
1) Küchenlampe mit vollem Dochte	3,6	0,5	7,0	14,1
2) Flaschenl. mit flachem Dochte	8,2	1,1	11,1	9,5
3) Astrall. mit Argand's Dochte	7,6	2,9	26,9	9,2
4) Sinumbral. mit „ „	7,7	3,7	25,2	6,8
5) Flaschenl. mit „ „	6,75	2,9	15,8	5,5
6) „ „ „ „	10,0	8,0	43,4	5,4
7) „ „ „ „	10,5	8,4	45,6	5,4
8) Nr. 5 m. Benckler'schem Zugglas	6,75	4,5	26,2	5,8
9) Nr. 7 „ „ „ „	10,5	9,9	54,8	5,5
10) Carcel's Uhrlampe	9,0	9,3	42,4	4,5

Digitized by Google

Diese Zahlen zeigen, dass man in der Uhrlampe am wenigsten Oel gebraucht, um einen bestimmten Effect hervorzubringen, etwas mehr in den Flaschenlampen, am meisten in der Küchenlampe, dagegen verzehrt diese letztere an und für sich am wenigsten Oel, die Uhrlampe dagegen am meisten. Als Einheit für die Lichtstärke ist hierbei eine Talgkerze mit 8,91 Grm. Consum pro Stunde angenommen. Dieses Quantum Talg entspricht, nach Karmarsch's Versuchen, 7,9 Grm. Wachs, 8,5 Grm. Stearinsäure und 6,9 Grm. Wallrath; diese Fette würden in der genannten Menge dieselbe Helligkeit geben, wie die in der letzten Colonne obiger Tabelle angegebenen Oelmengen in den betreffenden Lampen. Karmarsch's und Heeren's Versuche geben die relative Leuchtkraft einer guten Uhrlampe = 100 : Wachs = 62 : Stearin = 52 : Talg = 51. Aus den nach Ort und Zeit wechselnden Preisverhältnissen der Materialien berechnet sich dann leicht der Preis für eine bestimmte Zeitdauer wie für je eine Lichtstärke.

Orth bestimmte die Lichtstärke einer Mineralölflamme, welche 24 Grm. Oel consumirt = 4 Wachskerzen (9 Grm. Wachs pro Stunde verzehrend); bei 12,5 Grm. Consum war sie = 2 Kerzen; Mineralöl aus Hamburg, von Bonn, aus Frankreich (*huile de schistes d'Autun*) und von Tübingen zeigten keinen bemerkbaren Unterschied. Danach verhält sich die Leuchtkraft des in einer guten Lampe verbrannten Mineralöls zu der des Wachses = 1 : 0,66.

Wenn sich nun die Lichtwerthe der verschiedenen Materialien auch nicht in bestimmten Zahlen angeben lassen, so kann man im Allgemeinen doch als feststehend annehmen, dass die Leuchtkraft von Wachs-, Talg- und Stearinkerzen nicht sehr verschieden ist, dass die Leuchtkraft dieser Materialien aber geringer ist, als die von fetten Oelen, wenn dieses in guten Lampen, grösser aber wenn dieses in schlechten Lampen verbrannt wird.

Hinsichtlich der Leuchtkraft von fetten Oelen in Lampen ist die Erfahrung entschieden die, dass diese am grössten ist in Uhrlampen oder Moderateurlampen, am geringsten in der Küchenlampe. Die Leuchtkraft der Mineralöle mag der von fetten Oelen etwa gleichstehen, die Flamme derselben zeichnet sich besonders durch ein weisses Licht aus.

Hinsichtlich des Leuchtwerthes lassen sich bei den schwankenden Preisverhältnissen keine bestimmte Daten angeben, so wenig wie über den Preis des in einer Stunde verbrauchten Leuchtstoffes. Annähernd mögen folgende Zahlen (in Franken ausgedrückt) gelten:

	Preis des Leuchtstoffes pro Stunde.	Leuchtwerth bei gleicher Lichtstärke.
Talgkerzen	0,011	0,12
Wachskerzen	0,057	0,48
Wallrathkerzen	0,058	0,48
Stearinkerzen	0,028	0,18
Küchenlampe	0,011	0,16
Lampe mit flachem Docht	0,015	0,12
Sinumbralampe	0,060	0,07
Flaschenlampe	0,060	0,06
Flaschenlampe, kleine	0,025	0,06
Uhrlampe	0,058	0,06
Camphinlampe	0,045	0,08

Hiernach geben gute Oellampen das wohlfeilste Licht, d. h. man hat hier die grösste Helle mit den verhältnissmässig geringsten Kosten, ihnen nahe stehen die Camphinlampen, während schlechte Oellampen, Stearin- und Talgkerzen ein theureres Licht geben, am theuersten ist das Licht der Wallrath- und Wachskerzen. Anders stellt sich die Frage, ohne die Lichtstärke in Betracht zu ziehen, nach der absolut billigsten Beleuchtung, hier ist die Talgkerze und die Küchenlampe zuerst zu nennen.

Hinsichtlich des Gaslichtes, seiner Leuchtkraft und seines Leuchtwerths im Vergleich mit Kerzen- und Lampenbeleuchtung müssen wir auf den Artikel Gasbeleuchtung verweisen (Bd. III, S. 392). *By.*

Belladonnin ist ein noch problematisches Alkaloid, dessen Existenz Brandes in den Blättern der Belladonna glaubte nachgewiesen zu haben; später will Lübekind [1]) es dargestellt haben, indem er die Blätter mit kaustischem Kali destillirte, das Destillat mit Platinchlorid versetzte, wobei ein weisser, in Ammoniak löslicher Niederschlag entstanden sein soll, der mit kohlensaurem Kali destillirt ein weisses Sublimat gab, welches, nach Lübekind, ein Alkaloid, das Belladonnin ist. Die Untersuchung ist so mangelhaft, dass sich aus derselben durchaus nicht auf die Existenz von einem eigenthümlichen Alkaloïd schliessen lässt. *Fe.*

Belmontin [2]) hat man die Paraffin ähnliche Masse genannt, welche aus dem Erdöl von Birma in England dargestellt, und zur Verfertigung von Kerzen verwendet wird.

Belonit hat v. Kobell das Nadelerz genannt.

Belugenstein ist der Name gewisser Concretionen, die früher als Medicament sehr geschätzt waren und, nach Pallas, sich in den erweichten Uretheren und in der Cloake des Hausens (*Accipenser Huso*, Russisch *bjäluga*) finden. Sie sind knochenweiss, gewöhnlich flach eiförmig, im Mittelpunkte zuweilen etwas eingedrückt. Die Grösse variirt bis zu der eines Hühnereies, sie haben ein Gewicht bis zu 3, ja bis zu 7 Unzen. Die Oberfläche ist glatt und gelblich weiss. Auf dem Bruche bemerkt man eine krystallinische Structur und strahlige nach der Peripherie zugehende Nadeln, welche durch concentrische Ringe unterbrochen sind. Unter dem Mikroskop zeigen sich feine Splitter farblos, durchsichtig und homogen. Vor dem Löthrohr schwärzen sie sich und sind schmelzbar. In Salzsäure löst der Körper sich ohne Gasentwickelung mit Zurücklassung von weicher aufgequollener organischer Substanz von der Form des angewandten Stückes.

Klaproth fand darin phosphorsauren Kalk 71,5 Proc., Wasser und Eiweiss 26,0 Proc., Gyps 0,5 Proc. Wöhler [3]) hat diese Analyse bestätigt. Er fand in einem Stücke desselben Steins, den Klaproth untersuchte, ausser etwas organischer Substanz phosphorsauren Kalk 73,0 Proc., Wasser 26,26 Proc.; er fand, dass der phosphorsaure Kalk neutrales Salz ist mit 4 Aeq. Krystallwasser: $2CaO . HO\ {}_cPO_5 + 4\ aq.$; dieses Salz unterscheidet sich von dem basischen Salz der Knochen ($3CaO . PO_5$) durch seine Schmelzbarkeit. Spätere Analysen von Taylor stimmen hiermit überein. (*Wp*) *Fe.*

Benzaldehyd, syn. mit **Benzoylwasserstoff**.

---

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. XVIII, S. 75. — [2]) Rep. of Pat. Inv. 1858 Juli, p. 61; Polyt. Centralbl. 1858, S. 1033 u. 1310. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 437.

Digitized by Google

Benzamid[1]). Benzoylamid, Benzoyl- und Wasserstoff-Azotür. Das Amid der Benzoësäure, (1832) von Liebig und Wöhler entdeckt. Empirische Formel: $C_{14}H_7O_2N$; rationelle Formel: $C_{14}H_5O_2 . H_2N$ oder $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$. Es enthält die Elemente von benzoësaurem Ammoniumoxyd ($NH_4O . C_{14}H_5O_3$) minus 2 Aeq. HO, ist aber bis jetzt nicht direct aus diesem Salz dargestellt. Es bildet sich bei der Zersetzung von Chlor- Brom- oder Cyanbenzoyl durch Ammoniak (Liebig u. Wöhler), oder bei Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreie Benzoësäure, sowie beim Kochen von gelöster Hippursäure mit Bleihyperoxyd (Fehling), oder beim Erhitzen derselben in trockenem Chlorwasserstoffgas (Strecker); auch beim Stehen eines Gemenges von Benzoëäther mit Ammoniak, das mit hinreichend Alkohol, um sich mit dem Aether gleichförmig zu mengen, gemischt ist, setzt sich nach mehreren Monaten das Amid in Krystallen ab (Deville). Schneller erfolgt die Bildung, wenn man das Gemenge des Aethers mit wässerigem Ammoniak in einem zugeschmolzenen Glasrohr über 100° C. erhitzt (Dumas, Malaguti und Leblanc).

Zur Darstellung von Benzamid wird ganz trockenes Ammoniakgas im Ueberschuss in Benzoylchlorid geleitet, wobei dieses sich unter Erhitzung in Benzamid und Salmiak zersetzt:

$$\underbrace{C_{14}H_5O_2 . Cl}_{\text{Benzoylchlorid}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{14}H_5O_2 . NH_2}_{\text{Benzamid}} + NH_4Cl.$$

Zur vollständigen Zersetzung des Chlorids ist es nöthig, die festgewordene Masse zu wiederholten Malen aus dem Gefäss herauszunehmen, zu zerreiben, und von Neuem mit Ammoniak zu behandeln. Nach vollendeter Einwirkung wird die Masse zur Entfernung des Salmiaks mit kaltem Wasser ausgewaschen, und das zurückgebliebene Amid in siedendem Wasser oder Alkohol gelöst, bei dessen Erkalten es sich in Krystallen abscheidet.

Es ist wesentlich, dass das Ammoniakgas vollkommen trocken sei, weil sich sonst durch Zersetzung von Wasser und Benzoylchlorid benzoësaures Ammoniak und daher weniger Benzamid bildet. Es ist aber weiter auch nöthig, dass das Benzoylchlorid vollständig durch Ammoniak zersetzt sei, weil sich sonst aus dem unzersetzten Benzoylchlorid bei Behandlung mit Wasser Salzsäure bildet, die das Benzamid in der Wärme wieder zersetzt.

Statt Ammoniakgas kann man auch das feste kohlensaure Ammoniak des Handels anwenden; man zerreibt das Benzoylchlorid mit einem Ueberschuss des Salzes, erwärmt zuletzt schwach, um die Reac-

[1]) Literatur: Liebig u. Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. III. S. 268. — Fehling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVIII, S. 48. — Gerhardt, Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXVII, p. 317. — Laurent, Rév. scientf. T. XVI, p. 291. — Dumas, Malaguti et Leblanc, Compt. rend. de l'acad. T. XXV, p. 734. — Dessaignes, Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXIV, p. 146; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 234. — Cahours, Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXVII, p. 450. — Field, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 54 — Chancel, Compt. rend. par Laur. et Gerh. 1849, p. 180; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 148. — Gerhardt et Chiozza, Compt. rend. de l'acad. T. XXXVIII, p. 86; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 296; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 144; Pharm. Centralbl. 1853, S. 763. — Limpricht u. Uslar, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 263.

Digitized by Google

tion vollständig zu machen, und wäscht den Rückstand mit Wasser aus. Oder man schüttelt das Benzoylchlorid mit concentrirtem wässerigen Ammoniak; es bildet sich Benzamid, das sich bald krystallinisch abscheidet, neben wenig benzoësaurem Ammoniak.

Die Darstellung des Benzamids aus Benzoylchlorid ist einfacher, als die aus Hippursaure ($C_{18} H_7 N O_6$); man kocht diese Säure mit Bleisuperoxyd und Wasser; es entwickelt sich reichlich Kohlensäure und die Masse entfärbt sich, indem hippursaures Bleioxyd und Benzamid entsteht. Die heisse Flüssigkeit wird zum Fällen des Bleioxyds mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, mit sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses; man kocht nach neuem Zusatz von Bleihyperoxyd, zersetzt wieder mit Schwefelsäure und wiederholt die Operationen, bis alle Hippursäure in Benzamid verwandelt ist; aus der bleifreien Flüssigkeit krystallisirt das Amid beim Abdampfen.

Das Benzamid bildet farblose, durchsichtige, stark perlmutterglänzende Krystalle; seine Form ist eine gerade rhombische Säule, an welcher die scharfen Seitenkanten durch eine Fläche abgestumpft sind, welcher ein deutlicher Blätterdurchgang parallel geht, und auf welche Fläche Zuschärffungen des Endes gerade aufgesetzt sind. Durch die vorherrschende Fläche jenes Blätterdurchganges erscheinen die Krystalle gewöhnlich als rechtwinkelige, vierseitige Tafeln mit zugeschärftem Rande. Das Benzamid zeigt bei seiner langsamen Krystallisation eine merkwürdige Erscheinung, die ohne Zweifel auf einer in der Flüssigkeit selbst vor sich gehenden Verwandlung des wasserhaltigen Körpers in wasserfreies Amid oder auf Dimorphie beruht. Aus der kochend heissen Auflösung setzt das Amid sich nämlich bei raschem Erkalten in perlmutterglänzenden, dem chlorsauren Kali sehr ähnlichen Krystallblättchen ab. Langsam erkaltend und bei einer gewissen Concentration erstarrt dagegen die ganze Flüssigkeit zu einer weissen Masse, die aus sehr feinen, seidenartigen Krystallnadeln besteht; nach einem oder mehreren Tagen, oft schon nach einigen Stunden, sieht man in dieser Masse einzelne grosse Höhlungen entstehen, in deren Mittelpunkt sich ein einzelner grosser, oder einige grosse, wohl ausgebildete Krystalle befinden, in welche sich die seidenglänzende Modification verwandelt hat; nach und nach verbreitet sich diese Umwandlung der Form durch die ganze Masse hindurch.

Das Benzamid löst sich kaum in kaltem Wasser; in siedendem Wasser, besonders bei Gegenwart von Ammoniak, wie auch in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 115° C. zu einer klaren Flüssigkeit; beim Erkalten erstarrt es zu einer grossblätterig krystallinischen Masse, in welcher sich häufig Höhlungen mit gut ausgebildeten Krystallen finden. Bei 286° bis 290° C. lässt es sich grösstentheils unzersetzt überdestilliren, der Dampf riecht durch Bildung von etwas Benzonitril bittermandelölartig, lässt sich leicht entzünden, und brennt mit russender Flamme.

Das Benzamid verbindet sich mit Salzsäure, sowie mit den Oxyden von Quecksilber, Kupfer und Silber, welche Oxyde sich im wässerigen Benzamid in der Wärme lösen.

Chlorwasserstoffsaures Benzamid, $C_{14} H_7 N O_2 . H Cl$, bildet sich beim Auflösen von Benzamid in rauchender Salzsäure in der Wärme, beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in langen zusammengewachsenen Prismen ab. Die Verbindung ist sehr wenig beständig,

die Krystalle stossen, aus der Flüssigkeit genommen, sogleich Salzsäuredämpfe aus, sie werden an der Luft bald trübe, und verlieren in wenigen Tagen alle Säure (Dessaignes[1]).

Benzamid-Quecksilberoxyd, $C_{14}H_6NO.HgO = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ Hg\\ H\end{matrix}\right\} N$. oder Benzoyl-Mercuramid. Die wässerige Lösung von Benzamid löst in der Wärme leicht Quecksilberoxyd, wobei die Flüssigkeit nach und nach zu einem dünnen Krystallbrei wird, der durch etwas freies Quecksilberoxyd gefärbt erscheint; durch Zusatz von Alkohol und Erwärmen löst sich die Verbindung, und krystallisirt beim Erkalten des Filtrats in glänzenden weissen blätterigen Krystallen, welche, bei 100°C. getrocknet, die angegebene Zusammensetzung haben. Werden die Krystalle mit Benzoylchlorid zusammengebracht, so findet eine heftige Reaction statt, es bildet sich Quecksilberchlorid, Benzoësäure und Benzonitril, welche Körper bei der heftigen Einwirkung sich zum Theil sogleich weiter zersetzen (Dessaignes[2]).

Verwandlungen des Benzamids. Durch Kochen mit Wasser wird das Benzamid nicht zersetzt; Kalihydrat zersetzt es nicht in der Kälte, aber beim Kochen wird es sowohl durch wässerige Alkalien, wie durch wässerige Säuren zersetzt, indem sich Benzoësäure und Ammoniak bilden.

Wird Benzamid mit einem Ueberschuss von kaustischem Baryt destillirt, so geräth dieses in eine Art Schmelzung, wie es scheint durch Bildung von Hydrat, es entwickelt sich Ammoniak, und es destillirt ein farbloser ölartiger Körper, leichter als Wasser, angenehm aromatisch riechend und von zuckersüssem Geschmack. Dieses Oel besteht grösstentheils aus einem nicht näher untersuchten Kohlenwasserstoff, die Analyse des unreinen Oels gab 88 bis 90 Proc. Kohlenstoff auf 7,0 bis 7,5 Wasserstoff (Fehling). Es wird weder durch schmelzendes Kalium, noch durch kaustische Alkalien oder durch Säuren verändert. Ein ähnliches Oel bildet sich auch, wenn Benzamid in Dampfform durch ein enges glühendes Glasrohr geleitet wird, oder wenn man Kalium mit Benzamid zusammenschmilzt; im letzteren Fall bildet sich Cyankalium, Ammoniak wird aber nicht bemerkt. Unter Umständen wird dem Benzamid beim Erhitzen, indem man den Dampf für sich durch eine glühende Röhre oder über kaustischen Baryt leitet, wie beim Behandeln mit wasserfreier Phosphorsäure, einfach Wasser entzogen, und es bildet sich Benzonitril:

$$\underbrace{C_{14}H_7NO_2}_{\text{Benzamid}} = 2HO + \underbrace{C_{14}H_5N}_{\text{Benzonitril.}}$$

Dasselbe Product entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Benzamid (Limpricht). Es soll auch beim Glühen des Benzamids für sich entstehen, und beim Erhitzen mit Kalium soll sich neben Benzonitril Cyankalium bilden. Leicht erfolgt die Umwandlung des Benzamids in Benzonitril durch Zusammenschmelzen mit Benzoësäureanhydrid oder mit Benzoylchlorid, sowie beim Erhitzen in trockenem Chlorwasserstoffgas (s. Benzonitril). Bleihyperoxyd zersetzt das Benzamid nicht beim Kochen in wässeriger Lösung für sich; wird

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIV, p. 146. — [2]) A. a. O.

Digitized by Google

aber die Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure längere Zeit gekocht und filtrirt, so bildet sich auf Zusatz von Ammoniak an der Luft langsam ein humusartiger Körper.

Der Wasserstoff des Benzoyls im Benzamid kann nun auch theilweise durch Brom, Chlor u. s. w. ersetzt werden, wobei nachstehende Substitutionsproducte entstehen.

Brombenzamid ist für sich nicht bekannt; Laurent hat aus Benzamid und Brom eine Verbindung dargestellt, deren empirische Formel $C_{14}H_7NO_2Br_2$ ist, er nennt sie Benzamidbromür; sie lässt sich als eine Verbindung von Brom mit unverändertem Benzamid ansehen $= C_{14}H_5O_2N . Br_2$, oder richtiger vielleicht als Bromwasserstoff-Brombenzamid $= C_{14}(H_4 . Br)O_2 . H_2N + HBr$. Nach Laurent löst sich Benzamid in Brom ohne Entwickelung von Bromwasserstoffsäure; aus dieser Lösung scheiden sich bei Winterkälte in einigen Tagen Krystalle von der angegebenen Zusammensetzung ab. Sie werden langsam durch Wasser, schneller durch Ammoniak zersetzt (Laurent[1]).

Chlorbenzamid, $C_{14}H_6ClO_2N$ oder $C_{14}(H_4Cl)O_2 . H_2N$, bildet sich bei mehrtägiger Einwirkung von Ammoniak auf Chlorbenzonitril in zugeschmolzenen Glasröhren bei 100° C. (Limpricht) oder aus dem bei der Destillation von Sulfobenzoylchlorür erhaltenem Chlorbenzoylchlorid bei Behandlung mit wässerigem Ammoniak; unter starker Wärmeentwickelung schieden sich gelbe blätterige Krystalle aus, die sich in Weingeist oder heissem Wasser leicht, schwieriger in kaltem Wasser lösen. Sie schmelzen bei 122° C. und sublimiren dabei in geringer Menge (Limpricht und Uslar).

Ein Para-Chlorbenzamid, $C_{14}H_4ClO_2 . H_2N$, entsteht bei der Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak auf Chlorbenzoylchlorid, welches aus Chlorsalicyl dargestellt ist. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol oder Ammoniak und krystallisirt aus diesen Lösungen in schönen Nadeln. Beim Erhitzen mit Kalilauge entwickelt es Ammoniak (Gerhardt u. Drion).

Nitrobenzamid, Nitrobenzoylamid ist Benzamid, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt ist. Seine Formel ist $C_{14}H_6N_2O_6$, d. i. $C_{14}(H_4 . NO_4)O_2 . H_2N$. Es ist (1848) von Field[2]) entdeckt, später auch von Chancel[3]) untersucht.

Diese Verbindung entsteht aus dem nitrobenzoësaurem Ammoniumoxyd durch Erhitzen unter Verlust von 2 Aeq. Wasser, wenn man dasselbe längere Zeit geschmolzen erhält. Es bleibt dabei als eine im Wasser und kalten Ammoniak unlösliche Substanz zurück, welche aus heissem Wasser in schönen gelben Nadeln von obiger Zusammensetzung krystallisirt. Die Darstellung gelingt nicht immer, da das nitrobenzoësaure Ammoniak zuweilen durch nicht ermittelte Umstände beim Erhitzen explodirt (Field).

Chancel hat diesen Körper in grösserer Menge durch Zersetzung von Nitrobenzoeäther mit Ammoniak erhalten. Man mischt, nach ihm, eine Auflösung von Nitrobenzoeäther in ziemlich viel Alkohol mit wässerigem Ammoniak, wovon man jedoch nur so viel zusetzt, dass kein Aether abgeschieden wird, und überlässt die Mischung sich selbst in

---

[1]) Rev. scienstif. T. XVI, p. 392. — [2]) Phil. Mag. [3.] T. XXX, p. 459; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 45; Pharm. Centralbl. 1848, S. 151. — [3]) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt, 1849, p. 180.

Digitized by Google

einem verschlossenen Gefäss. Die Zersetzung ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit durch Zusatz von viel Wasser nicht mehr getrübt wird. Sie wird durch gelindes Erwärmen bedeutend beschleunigt, bedarf aber selbst dann zur Vollendung wenigstens 8 bis 10 Tage. Wird alsdann die Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft, so erstarrt der das Nitrobenzamid enthaltende Rükstand beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche man durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol leicht rein erhält.

Es wird auch, analog dem Benzamid, beim Behandeln von Nitrobenzoylchlorid mit Ammoniak dargestellt.

Das Nitrobenzamid bildet gelbe Nadeln, oder auch grosse ziemlich gut ausgebildete Krystalle von der Form des Gypses; es ist in kaltem Wasser nur wenig, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. In Alkohol, Aether und Holzgeist löst es sich leicht und krystallisirt daraus beim freiwilligen Verdunsten in schönen Nadeln. Es schmilzt über 100°C. und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Concentrirte Kalilösung verwandelt es beim Kochen in nitrobenzoësaures Kali und Ammoniak.

Durch Schwefelammonium erleidet es eine ähnliche Metamorphose wie die Nitrobenzoësäure (s. d. unter Benzoësäure). Jedoch bildet sich dabei nicht das der Amidobenzoësäure zugehörende Amidobenzamid, sondern, wahrscheinlich in Folge einer Umlagerung der Elemente, eine isomere Verbindung mit basischen Eigenschaften, das Carbanilamid (Anilinharnstoff), s. Bd. I, S. 1087. Durch eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium scheint eine verwickeltere Zersetzung stattzufinden.

Binitrobenzamid: $C_{14}H_5N_3O_{10} = NH_2 . C_{14}H_3(NO_4)_2O_2$ oder $N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_3(NO_4)_2O_2\\H_2\end{matrix}\right.$. Von Voit [1]) (1856) dargestellt durch Zersetzung von binitrobenzoësaurem Aethyloxyd mit Ammoniak. Der Binitrobenzoëäther löst sich in concentrirtem weingeistigen Ammoniak mit blutrother Farbe; bei mehrtägiger Digestion scheidet sich dann das Binitrobenzamid ab in schwach gelblich gefärbten Säulen und Blättchen, die Fettglanz zeigen, einen bitteren Geschmack haben, und sich wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser lösen; die Lösung ist neutral; die ammoniakalische Lösung wird nicht von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das Amid schmilzt bei 183° C., und zersetzt sich bei höherer Temperatur ohne zu sublimiren.

Das Benzamid ist ein primäres Amid, in welchem neben dem Benzoyl noch 1 oder noch 2 Aeq. Wasserstoff durch andere organische Radicale ersetzt werden kann, wodurch dann folgende secundäre und tertiäre Amide entstehen:

Benzoylharnstoff (s. d. Art.)	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_2H_2NO_2\\H\end{matrix}\right\}N.$	(Zinin u. Moldenhauer).
Phenylbenzamid (s. Benzanilid Bd. I, S. 1065)	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$	(Gerhardt).
Methylnitrophenylbenzamid (Benzonitranisidid Bd. II, S. 6)	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}(H_6 . NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}N.$	(Cahours).

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 105.

Digitized by Google

Nitrocuminylbenzamid (Benzonitrocuminamid s. Cumidin)	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ C_{18}H_{10}NO_4\\ H\end{matrix}\right\}N.$	(Cahours).
Caprylbenzamid (s. Caprylamin)	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ C_{16}H_7\\ H\end{matrix}\right\}N.$	(Cahours).
Salicylbenzamid (s. Salicylamid)	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ C_{14}H_5O_4\\ H\end{matrix}\right\}N.$	(Gerhardt u. Chiozza).
Sulfophenylbenzamid (s. unter Benzol)	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ C_{12}H_5.S_2O_4\\ H\end{matrix}\right\}N.$	(Gerhardt u. Chiozza).
Phenylbibenzamid (Bibenzoylanilid s. Bd. I, S. 1078)	$\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5O_2)_2\\ C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$	Gerhardt).
Cumylsulfophenylamid (s. unter Benzol)	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ C_{20}H_{11}O_2\\ C_{12}H_5.S_2O_4\end{matrix}\right\}N_4.$	(Gerhardt u. Chiozza).
Sulfophenylbibenzamid (s. unter Benzol)	$\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5O_2)_2\\ C_{12}H_5.S_2O_4\end{matrix}\right\}N.$	(Gerhardt u. Chiozza.
Sulfophenylbenzoylacetamid (s. unter Benzol)	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ C_4H_3O_2\\ C_{12}H_5.S_2O_4\end{matrix}\right\}N.$	(Gerhardt u. Chiozza).
Succinylsulfophenylbenzamid (s. unter Benzol)	$\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5O_2)_2\\ (C_{12}H_5.S_2O_4)_2\\ (C_8H_4O_4)''\end{matrix}\right\}N_2.$	(Gerhardt u. Chiozza).

Fe.

Benzamil. Von Laurent entdeckt, und dadurch erhalten, dass er rohes Bittermandelöl, mit Kali versetzt, zum Theil abdestillirte und den Rückstand, in Aether-Weingeist gelöst, mit Ammoniak behandelte (s. Bittermandelöl, Verwandlungen durch Ammoniak).

Benzaminsäure syn. mit Amidobenzoësäure, s. Anilin Bd. I. S. 1102.

Benzanilid s. unter Anilin Bd. I, S. 1065.

Benzenazotür nennt Laurent das Hydrobenzamid (s. unter Benzoylwasserstoff, Abkömmlinge).

Benzenoxycyanür, (Laurent) s. Benzoylwasserstoff, Verwandlungen durch Kalihydrat und Blausäure.

Benzensulfazotür, syn. mit Sulfazobenzoylwasserstoff, (s. d. unter Benzoylwasserstoff, Verwandlungen durch Schwefelammonium).

Benzensulfür, syn. mit Benzoylsulfhydrat, (s. d. Art. unter Benzoylwasserstoff, Verwandlungen durch Schwefelammonium).

Benzhydramid. Ein Umsetzungsproduct des Blausäure haltenden Benzoylwasserstoffs durch Einwirkung von Ammoniak, s. Bittermandelöl, Abkömmlinge.

Benzhydrocyanid (Gerhardt) s. Bittermandelöl. (Verwandlungen durch Kalihydrat und Blausäure).

Benzhydrol. Rochleder und Hlasiwetz nannten früher so ein von ihnen untersuchtes Stearopten aus Cassiaöl; später nahmen Rochleder und Schwarz wahr, dass dieses Stearopten aus zwei Körpern bestehe, einem wasserstoffreicheren und einem sauerstoffreicheren; den ersteren nennen sie Benzhydrol, den zweiten Benzhydrolsäure (s. Cassiaöl.) *Fe.*

Benzhydrolsäure nannten Rochleder und Hlasiwetz einen Körper, der durch Einwirkung von wässerigem Kali auf Cassiaöl entsteht. Nach späteren Untersuchungen von Rochleder und Schwarz ist die Benzhydrolsäure ein Bestandtheil des Stearoptens aus dem Cassiaöl (s. d. Art.).

Benzid. Das von Mitscherlich Benzid genannte hypothetische Radical des Sulfobenzids, Nitrobenzids, der Benzidunterschwefelsäure u. a. von der Zuammensetzung $C_{12}H_5$ ist isomer und vielleicht identisch mit dem Radical des Phenyloxydhydrats, und präexistirt, wie es scheint, als Paarling im Radical der Benzoësäure: $(C_{12}H_5)C_2$, so wie in Verbindung mit Wasserstoff im Benzol: $C_{12}H_5 . H$, (s. unter Benzol und Benzoyl). *H. K.*

Benzidam, syn. mit Anilin, s. d. Bd. I, S. 1009.

Benzidin. Organische Base aus Azobenzid durch Reduction mittelst Schwefelammonium oder schwefliger Säure dargestellt (s. unter Benzol, Abkömmlinge S. 877).

Benzidunterschwefelsäure s. Sulfophenylsäure unter Benzol, Abkömmlinge.

Benzil [1]) *Sous-oxyde de Stilbèse.* Entdeckt von Laurent. Formel $C_{28}H_{10}O_4$. Polymer mit dem hypothetischen Radical Benzoyl $C_{14}H_5O_2$. Es entsteht aus dem Benzoïn ($C_{28}H_{12}O_4$) durch Entziehen von 2 Aeq. Wasserstoff, was durch Chlorgas oder Salpetersäure geschehen kann.

Laurent erhielt das Benzil, indem er über geschmolzenes Benzoïn so lange trockenes Chlorgas leitete, als noch die Bildung von Chlorwasserstoff bemerkbar war. Das zurückbleibende krystallinische Benzil wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol rein erhalten.

Nach Zinin erhält man es noch leichter durch gelindes Erwär-

[1]) Laurent, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LIX, p. 402; Revue scientif. T. XIX, p. 448; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XVII, S. 91; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXV, S. 46; Zinin, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 190; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 35; Gregory, Compt. rend. par Laur. et Gerhardt 1845, p. 308; Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXV, S. 25.

Digitized by Google

men von Benzoïn mit seinem doppelten Gewicht concentrirter Salpetersäure; das Benzoïn schmilzt hierbei, es entweichen rothe Dämpfe, und die Einwirkung ist vollendet, sobald das aufschwimmende gelbe Oel ganz klar geworden ist. Beim Erkalten erstarrt es zu reinem Benzil.

Gregory erhielt einmal Benzil statt Benzoïn beim gelinden Erwärmen von rohem, noch mit Blausäure versetztem, Bittermandelöl mit alkoholischer Kalilauge.

Das Benzil krystallisirt aus Alkohol und besonders beim freiwilligen Verdampfen aus Aether in langen, gelblichen durchsichtigen hexagonalen Prismen (∞ P, oP, P, Neigung der Flächen ∞ P : ∞ P = 120°, ∞ P : P = 134° und 152°). Es schmilzt leicht und erstarrt zwischen 90° und 92° C. zu einer faserigen Masse. In höherer Temperatur ist es unzersetzt flüchtig. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Warme Schwefelsäure löst es auf, Wasser scheidet es wieder unverändert ab. Von Salpetersäure wird es nicht verändert, ebensowenig von wässeriger Kalilauge.

Die Chloride der organischen Säureradicale greifen das Benzil nicht an (Zinin).

Verwandlungen des Benzils.

1. Durch Blausäure erhält man einen krystallinischen Körper, den man als cyanwasserstoffsaures Benzil oder Benzilcyanwasserstoff, $C_{28}H_{10}O_4 + HCy$, betrachten kann. Man löst Benzil in kochendem Alkohol und setzt etwa das gleiche Gewicht beinahe wasserfreier Blausäure zu, worauf die Mischung allmälig grosse schöne blendend weisse, glasglänzende, rhombische Tafeln abscheidet. Sie schmelzen beim Erwärmen und hinterlassen reines Benzil. Beim Kochen mit Wasser oder concentrirter Salzsäure werden sie nicht verändert; beim Erwärmen mit wässerigem Ammoniak oder mit Salpetersäure verwandeln sie sich in Benzil. Die weingeistige Lösung derselben giebt mit einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von Cyansilber, aus dem Filtrat krystallisirt Benzil. Erhitzt man die weingeistige Lösung desselben mit Quecksilberoxyd, so scheidet sich Quecksilber ab und man riecht deutlich Benzoëäther (Zinin).

2. Durch Ammoniak. Das Benzil giebt bei der Behandlung mit Ammoniak sehr verschiedenartige Producte, deren Zusammensetzung sich meist aus den Elementen des Ammoniaks und Benzils unter Austritt von Wasser ableiten lässt, nämlich:

$$\underbrace{C_{28}H_{10}O_4}_{\text{Benzil}} + NH_3 = \underbrace{C_{28}H_{11}NO_2}_{\text{Imabenzil u. Benzilimid}} + 2HO$$

$$\underbrace{C_{28}H_{10}O_4}_{\text{Benzil.}} + NH_3 = \underbrace{C_{28}H_9N}_{\text{Benzilam}} + 4HO.$$

Dagegen hat Zinin auch eine mit Azobenzil bezeichnete Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung er durch die Formel $C_{42}H_{15}NO_2$ ausdrückt, welche sich nicht in gleicher Weise aus den Elementen des Benzils und Ammoniaks herleiten lässt. Nach Zinin erhält man diesen Körper, wenn eine nicht zu concentrirte alkoholische Benzillösung noch heiss mit wässerigem Ammoniak zusammengebracht wird.

Digitized by Google

wobei ein feinkörniger weisser Niederschlag entsteht, der noch etwa 10 Stunden bei 70° C. stehen gelassen, dann abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so lange, dünne, irisirende Nadeln oder Blätter, die in Wasser fast ganz unlöslich sind, auch von wässerigem Ammoniak und Salzsäure nicht gelöst werden, und aus der Lösung in weingeistigem Ammoniak, Kali oder Salzsäure unverändert auskrystallisiren. Gleichzeitig mit diesem Körper entsteht, nach Zinin, Benzoëäther und ein anderer in kleinen Nadeln krystallisirender Körper, der leichter in Alkohol löslich ist. Zinin erhielt bei der Analyse der letzteren 84,3 bis 84,2 Proc. Kohlenstoff, 5,1 bis 5,2 Proc. Wasserstoff, 4,8 bis 4,4 Proc. Stickstoff und 5,9 bis 6,2 Sauerstoff, womit die Formel $C_{84}H_{28}N_2O_4$ gut übereinstimmt. Man hätte hiernach die Bildungsgleichung:

$$3\,C_{28}H_{10}O_4 + 2\,NH_3 - 8\,HO = C_{84}H_{28}N_2O_4.$$

Weniger gut stimmt die Formel $C_{84}H_{30}N_2O_6$, nach welcher die Entstehung desselben der Bildung der Hydramide entsprechen würde.

Laurent erhielt bei Einwirkung von Ammoniak auf Benzil folgende Producte:

Leitet man in eine warme alkoholische Benzillösung einen Strom trockenen Ammoniakgases, so entsteht ein weisser, pulverförmiger Niederschlag, der beim Stehen sich mit kleinen Krystallnadeln überzieht. Aus diesem Gemenge wird leicht das Imabenzil erhalten, während die übrigen Producte schwieriger sich isoliren lassen.

Imabenzil: $C_{28}H_{11}NO_2$ (Laurent). Es bleibt beim Erwärmen des, wie eben angeführt, erhaltenen Gemenges mit Weingeist ungelöst, und lässt sich durch Filtration und Waschen mit Aether rein erhalten. Es ist ein weisses, geruchloses, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in kochendem Alkohol und Aether nur wenig löst. Beim Erkalten der kochenden Lösung scheidet es sich als krystallinisches Pulver ab, das unter dem Mikroskop gerade rhombische Prismen zeigt. Es schmilzt bei 140° C. und krystallisirt beim Erkalten nur langsam; wie es scheint, hat es beim Schmelzen eine Veränderung erlitten, da ein Theil in Aether leicht löslich geworden ist. Bei der Destillation erhält man weder einen verkohlten Rückstand noch gasförmige Producte. Alkoholische Salzsäure verändert das Imabenzil nicht; Salpetersäure greift es beim schwachen Erwärmen unter Entbindung rother Dämpfe heftig an, es entsteht ein beim Erkalten krystallisirendes ölförmiges Product, das nicht von Ammoniak, aber leicht von Alkohol gelöst wird und daraus in kleinen Nadeln krystallisirt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Imabenzil beim Erwärmen leicht und verwandelt es in Benzilam; kochende alkoholische Kalilauge löst es leicht, auf Zusatz von Wasser schlägt sich aus der Lösung Benzilimid nieder.

Benzilimid, Benzilim, $C_{28}H_{11}NO_2$, nach Laurent $C_{56}H_{22}N_2O_4$. Es ist mit Imabenzil isomer und findet sich unter den durch Behandlung von Benzil mit Ammoniak erhaltenen Producten, lässt sich aber leichter durch Kochen von Imabenzil mit alkoholischer Kalilösung rein erhalten. Es bildet weisse, seidenglänzende, äusserst feine Nadeln, die in Alkohol oder Aether nicht sehr leicht löslich sind. Es schmilzt bei 130° C. und erstarrt beim Erkalten langsam zu einer amorphen Masse; es destillirt beim Erwärmen vollständig über; das Destillat löst sich leicht in Aether und krystallisirt beim Verdampfen in Nadeln. Salzsäure und kochende Kalilauge verändern es nicht; gegen Salpetersäure ver-

Digitized by Google

hält es sich wie das Imabenzil. Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen leicht auf, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich Benzilam ab.

Benzilam: $C_{28}H_9N$ oder $C_{56}H_{18}N_2$ (Laurent). Es findet sich auch unter den Producten der Einwirkung des Ammoniaks auf Benzil, lässt sich aber sicherer durch Auflösen von Imabenzil oder Benzilimid in concentrirter Schwefelsäure erhalten. Es bildet schöne farblose Prismen des rhombischen Krystallsystems (beobachtete Combinationen $\infty \breve{P} \infty$; $\infty \bar{P} \infty$, $\bar{P} \infty$ nebst untergeordnet ∞P; Neigung der Flächen $\infty \breve{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 90^0$; $\infty \breve{P} \infty : \infty P = 115^0$ $\bar{P} \infty : \bar{P} = 106^0$). Es ist sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Es schmilzt beim Erhitzen auf 105° C., und erstarrt nur sehr langsam, und zwar zu einer amorphen Masse; war es nur theilweise geschmolzen, so erstarrt Alles krystallinisch. Es lässt sich ohne Veränderung destilliren. Kochende alkoholische Kalilauge verändert es nicht; concentrirte Schwefelsäure löst es leicht; Salpetersäure verwandelt es in ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel.

3. Durch Schwefelwasserstoff. Wird Benzil mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bildet sich unter Abscheidung von Schwefel ein gelbes dickflüssiges, nach Knoblauch riechendes Oel; reichlicher erhält man dasselbe durch Destillation der alkoholischen Lösung von Schwefelammonium mit Benzil (Zinin).

4. Durch Schwefelammonium. Es entstehen zwei oder drei verschiedene Producte, von welchen jedoch nur eines, das Hydrobenzil, von Zinin rein erhalten wurde.

Hydrobenzil: $C_{28}H_{12}O_2$. Die Darstellung desselben ist nicht näher angegeben. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Aus diesen Lösungen scheidet es sich in concav-convexen, linsenartigen Krystallen ab; es schmeckt süsslich beizend, riecht dem Bittermandelöl ähnlich, schmilzt bei 47° C. und erstarrt bei 42° C. krystallinisch. Concentrirte Schwefelsäure, oder alkoholische Salzsäure lösen es ohne Veränderung; Wasserzusatz scheidet es ab. Chlor wirkt selbst auf geschmolzenes Hydrobenzil nur schwierig ein. Salpetersäure löst es mit rother Farbe und verwandelt es beim Kochen in ein gelbes Harz. Alkoholische Kalilösung scheint selbst beim Kochen und Abdampfen keine Veränderung zu bewirken.

5. Durch Kalihydrat. Wässerige Kalilösung wirkt auf Benzil nicht ein, eine alkoholische Kalilösung löst es mit violetter Farbe, die beim Kochen verschwindet, indem sich benzilsaures Kali bildet.

Dieselbe Verwandlung erleidet das Benzil durch schmelzendes Kalihydrat. *A. S.*

Benzilam. Ein von Laurent entdecktes Zersetzungsproduct, welches bei der Behandlung von Benzil mit Ammoniak, oder durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Imabenzil oder Benzilim entsteht (s. oben unter Benzil, Verwandlungen durch Ammoniak).

Benzilchlorid[1]) Chlorbenzil: $C_{28}H_{11}O_4Cl = \left.\begin{matrix} C_{28}H_{11}O_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}$

[1]) Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIII, p. 350; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 129; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXX, S. 39; Pharm. Centralbl. 1848, S. 593.

Cahours. Es entsteht durch Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Benzilsäure, neben Phosphoroxychlorid und Salzsäure:

$$\underbrace{C_{28}H_{12}O_6}_{\text{Benzilsäure}} + PCl_5 = \underbrace{C_{28}H_{11}O_4Cl}_{\text{Benzilchlorid.}} + HCl + PCl_3O_2$$

Das Destillat wird rectificirt und das über 250° C. Uebergehende für sich aufgesammelt. Es ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, die bei 270° C. siedet; es besitzt einen heftigen Geruch, ist schwerer als Wasser, wodurch es allmälig in Benzilsäure und Salzsäure zerlegt wird; schnell geschieht dies durch Kalilauge.

Mit Ammoniak und Anilin erhält man daraus krystallinische Producte. *A. S.*

Benzilcyanwasserstoff s. unter Benzil, Verwandlungen, S. 819.

Benzilim oder **Benzilimid**, Zersetzungsprodukt des Benzils durch Ammoniak, entsteht leicht aus dem isomeren Imabenzil durch Einwirkung einer weingeistigen Kalilösung (s. Benzil, Verwandlungen durch Ammoniak, S. 820).

Benzilimsäure, syn. mit Benzilsäure.

Benzilsäure[1], Benzilimsäure, Stilbilsäure, *Acide benzilique*. Formel: $C_{28}H_{12}O_6 = HO . C_{28}H_{11}O_5$ oder $\left.\begin{matrix} C_{28}H_{11}O_4' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Entdeckt (1838) von Liebig. Sie entsteht aus Benzil oder Benzoïn durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung, sowie mit schmelzendem Kalihydrat:

$$\underbrace{C_{28}H_{10}O_4}_{\text{Benzil}} + KO . HO = \underbrace{KO . C_{28}H_{11}O_5}_{\text{Benzilsaures Kali.}}$$

Zur Darstellung der Säure setzt man einer concentrirten und kochenden Lösung von Kalihydrat in Weingeist so lange Benzil zu, als die Flüssigkeit noch deutlich alkalisch reagirt, kocht noch einige Zeit, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser sich nicht mehr trübt und verdunstet hierauf im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird gepulvert in eine kohlensäurehaltige Atmosphäre gebracht, bis alles Kalihydrat in kohlensaures Salz verwandelt ist, hierauf mit Weingeist ausgezogen; die Lösung vermischt man mit Wasser, destillirt den Weingeist ab, entfärbt mit Thierkohle, filtrirt und zieht die Kohle mit kochendem Wasser aus. Die concentrirte Lösung des benzilsauren Kalis wird endlich zu kochender, sehr verdünnter Salzsäure gesetzt, worauf beim Erkalten die Benzilsäure sich abscheidet.

Die Benzilsäure krystallisirt in glänzenden farblosen Prismen, ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Sie schmeckt säuerlich bitter, ist geruchlos, schmilzt bei 120° C., wird bei stärkerem Erhitzen roth und entwickelt unter Verkohlung einen violetten Dampf, der sich zu einer carminrothen öligen Flüssigkeit verdichtet. Diese unzersetzt destillirbare Flüssigkeit ist in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol löslich. Durch Schwefelsäure oder Salzsäure wird sie nicht verändert; durch Behand-

[1] Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XXV, S. 25; Zinin, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XXXI, S. 329.

Digitized by Google

lung mit Salpetersäure, Kali oder Ammoniak verschwindet die rothe Farbe.

Die Benzilsäure verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit stark russender Flamme. Charakteristisch für die Benzilsäure ist die schöne, tief carminrothe Färbung, die sie der concentrirten Schwefelsäure ertheilt, die aber beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet.

Salpetersäure löst beim Erwärmen die Benzilsäure und scheidet sie beim Erkalten wieder unverändert ab. Phosphorperchlorid verwandelt sie in Benzilchlorid. *(Wr.) A. S.*

Benzilsaure Salze. Die Benzilsäure ist eine einbasische Säure. Die Salze derselben werden durch concentrirte Schwefelsäure carminroth gefärbt.

Man kennt nur folgende Salze:

Benzilsaures Bleioxyd, $PbO . C_{28} H_{11} O_5$, erhält man als weissen pulverigen Niederschlag, wenn zu einer Auflösung der Säure in Wasser einfach-essigsaures Bleioxyd getropft wird. Es ist in heissem Wasser etwas löslich. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit und entwickelt violettrothe Dämpfe.

Benzilsaures Kali, $KO . C_{28} H_{11} O_5$. Farblose durchsichtige Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten, und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Es schmilzt bei 200° C. ohne Zersetzung und liefert bei stärkerem Erhitzen ein farbloses, ölartiges, nach Naphtalin riechendes Destillat.

Benzilsaures Silberoxyd, $AgO . C_{28} H_{11} O_5$, wird durch Fällen von benzilsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd als weisses, krystallinisches, in heissem Wasser etwas lösliches Pulver erhalten. Bei 100° C. wird es blau, ohne an Gewicht zu verlieren, in höherer Temperatur roth und schmilzt endlich unter Entwickelung violettrother Dämpfe. *(Wr.) A. S.*

Benzimid. Ein Umsetzungsproduct des rohen Bittermandelöls, von Laurent[1]) entdeckt; seine Zusammensetzung ist von ihm früher in Folge eines Rechnungsfehlers [2]) zu $C_{28} H_{11} NO_4$ angegeben; Laurent und Gerhardt schlossen später aus der Aehnlichkeit in den Reactionen, dass dieser Körper identisch sei mit dem Benzoylwasserstoff-Cyanbenzoylcyanwasserstoff von Zinin (s. Bittermandelöl, Verwandlung durch Cyankalium), dessen Zusammensetzung $C_{46} H_{18} N_2 O_4$ ist. Bei den Differenzen in der Elementaranalyse beider Körper erscheint es nicht gerechtfertigt, jetzt schon beide Körper wirklich als identisch zu betrachten, wir beschreiben daher hier das alte Benzimid von Laurent, welches, nach ihm, in geringer Menge im rohen Bittermandelöl enthalten ist, und sich zuweilen aus dem mit dem Oel überdestillirten Wasser absetzt, besonders wenn das Wasser wiederholt über frische Mandeln destillirt wird. Die sich abscheidende gelbe harzähnliche Masse ist ein Gemenge von Oel mit Benzoïn und Benzimid; dieses Gemenge wird

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LIX, p. 397.

[2]) Laurent hatte berechnet Kohlenstoff 74,9, statt 76,5; ausserdem erhielt er 4,9 Wasserstoff, 7,0 Stickstoff. Die Verbindung von Zinin = $C_{46} H_{18} N_2 O_4$ enthält 77,9 Kohlenstoff, 5,1 Wasserstoff und 8,0 Stickstoff. Ob diese Differenzen davon herrühren, dass Laurent's Benzimid sehr unrein war, ist, wenn auch wahrscheinlich, doch unerwiesen, und es ist daher ungewiss, welche Zusammensetzung es im reinen Zustande hat.

Digitized by Google

mit Aether ausgezogen, und der Rückstand mit Alkohol gekocht; beim Erkalten des Filtrats scheidet sich das Benzimid zuerst aus. Durch Umkrystallisiren gereinigt, soll es eine leichte flockige Masse aus feinen Nadeln bestehend bilden; es ist farblos, geruchlos, unlöslich in Wasser, in siedendem Alkohol oder Aether nur wenig löslich, etwas mehr in Holzgeist, es ist schmelzbar und erstarrt bei 167°C. zu einer krystallinischen Masse, lässt sich unzersetzt destilliren, brennt an der Luft erhitzt mit Flamme. Von heisser concentrirter Salpetersäure oder Salzsäure wird es gelöst unter Bildung von Benzoësäure und Ammoniaksalz. Mit etwas Salpetersäure und Alkohol gekocht, bildet sich benzoësaures Aethyloxyd. In gewöhnlichem Schwefelsäurehydrat löst es in der Kälte sich mit smaragdgrüner, in rauchender Schwefelsäure mit tief indigoblauer Farbe. Von wässerigem Kali wird es selbst beim Sieden nicht zersetzt, mit Kalihydrat geschmolzen bildet sich Ammoniak, welches entweicht, und benzoësaures Kali. *Fe.*

Benziminsäure ist eine nur wenig untersuchte Säure, welche Laurent durch Einwirkung von Ammoniak auf eine weingeistige Lösung von reinem Bittermandelöl erhielt (s. Benzoylwasserstoff, Verwandlungen durch Ammoniak).

Benzin s. Benzol.

Benzinschwefelsäure s. Sulfophenylsäure unter Benzol, Abkömmlinge.

Benzochlorhydrin nennt Berthelot ein künstliches Fett $C_{20}H_{11}ClO_6$, welches aus den Elementen von Benzoësäure, Chlorwasserstoffsäure und Glycerin unter Abscheidung von Wasser entsteht:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + HCl + \underbrace{C_6H_8O_6}_{\text{Glycerin}} = \underbrace{C_{20}H_{11}ClO_6}_{\text{Benzochlorhydrin}} + 4\,HO.$$

Dieses Fett kann als $C_6H_5O_3 . C_{14}H_5O_3 . HCl$ angesehen werden oder als $\left.\begin{matrix} C_6\,H_6\,O_2 \\ C_{14}H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_4$ = Glycerin, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch $C_{14}H_5$ und durch Chlor vertreten sind. Die Verbindung bildet sich, wenn ein Gemenge von Glycerin und Benzoësäure mit Salzsäuregas gesättigt und längere Zeit auf 100°C. erwärmt wird; nach Zusatz von kohlensaurem Natron setzt es sich als eine ölige Flüssigkeit zu Boden. Das reine Benzochlorhydrin ist ein neutrales Oel, es wird erst bei — 40°C. fest; durch Kalilauge wird es zersetzt unter Bildung von Chlorkalium und benzoësaurem Kali; Salzsäuregas zersetzt es in alkoholischer Lösung in Benzoëäther und Glycerin. Durch längere Digestion mit Silberoxyd selbst bei 100°C. wird der Verbindung die Salzsäure nicht entzogen. *Fe.*

Benzoë, Benzoëgummi, Benzoëharz, Gummi s. Resina benzoës, ist ein Harz, welches auf Sumatra, Borneo, Java und Siam theils durch freiwilliges Ausfliessen, theils durch Einschnitte in die Rinde eines Baumes, *Styrax Benzoin* Dryand. (*Benzoin officinale* Hayne), Fam. der *Styraceae* gewonnen wird. Es kommt in verschiedener Form in den Handel. Die siamische Benzoë in Thränen bildet grösstentheils unregelmässige, bis zollgrosse, meist plattgedrückte Stücke, welche aussen

Digitized by Google

röthlichgelb, inwendig milchweiss und harzglänzend sind. Die Calcutta-Benzoë, *Benzoë communis s. in massis*, bildet grössere Klumpen von unregelmässiger Gestalt, welche mürbe, schmutzig, grauröthlich oder braun sind und häufig Holzstückchen, Rinde u. dergl. beigemengt enthalten. Der Bruch ist matt, man bemerkt auf demselben viele gelbliche und weisse Partien. Die siamische Mandelbenzoë erscheint als ein Conglomerat der beiden vorhergehenden Sorten.

Die Benzoë hat besonders beim Erwärmen einen sehr angenehmen Geruch und schmeckt süsslich scharf, balsamisch. In der Hitze schmilzt sie, verbreitet einen zum Husten reizenden Dampf von Benzoësäure und verbrennt darnach mit russender Flamme. Specif. Gewicht = 1,063 bis 1,092. Sie ist in Alkohol, bis auf Unreinigkeiten, Holzfaser u. dergl., vollständig, in Aether, ätherischen und fetten Oelen theilweise löslich, kochendes Wasser löst Benzoësäure daraus auf.

Nach den Untersuchungen [1]) von Unverdorben, Stoltze, van der Vliet und E. Kopp ist die Benzoë ein Gemenge aus mehreren Harzen, Benzoësäure und ätherischem Oel in verschiedenen Verhältnissen.

Nach Stolze wird das Harz der Benzoë erhalten, wenn man sie in drei Theilen Alkohol löst, diese Lösung in einer Retorte mit einer Auflösung von krystallisirtem, kohlensauren Natron in 8 Thln. Wasser und 3 Thln. Alkohol so lange vermischt, bis die saure Reaction der ersteren verschwunden ist, das zweifache Gewicht des Harzes an Wasser zusetzt und den Alkohol abdestillirt. Die Flüssigkeit enthält dann benzoësaures Natron, das Harz schwimmt ungelöst in derselben. Es ist nach dem Waschen und Trocknen durchscheinend, spröde und fast geruchlos. Salpetersäure zersetzt dasselbe unter heftiger Einwirkung. In Essigsäure löst es sich auf, ebenso in ätzendem Kali, Natron und Ammoniak. Beim Abdampfen der braunen Lösung bleibt eine allmälig spröde werdende Masse zurück, die in Wasser und Alkohol wiederum löslich ist. Terpentinöl löst etwa $^1/_6$ des Harzes.

Nach Unverdorben ist das Harz der Benzoë ein Gemenge von mehreren Harzen. Man trennt dieselben auf folgende Art: Die feingepulverte Benzoë wird mit überschüssigem kohlensauren Kali ausgekocht, welches Benzoësäure und eines der Harze auflöst, während der grössere Theil der Benzoë ungelöst bleibt. Dieser Rückstand zerfällt bei Behandlung mit Aether in einen löslichen und einen unlöslichen Theil. Jenen nennt Unverdorben Alpha- diesen Betaharz. Ersteres bleibt nach Verdunstung des Aethers zurück. Es ist in Alkohol und Kümmelöl sehr löslich, in Steinöl unlöslich. Von Aetzkali wird es aufgelöst und durch einen Ueberschuss desselben nicht wieder gefällt, Ammoniak löst nichts davon auf. Durch Vermischung der Auflösung in Alkali mit Erd- und Metallsalzen erhält man Niederschläge, welche in Aether unlöslich sind.

Das Betaharz bildet nach dem Waschen mit Aether und Trocknen eine bräunliche Masse, die in Alkohol löslich, in flüchtigen Oelen unlöslich ist. Die Auflösung desselben in Aetzkali wird durch einen Ueberschuss von Alkali gefällt. In Ammoniak ist es unlöslich.

[1]) Literatur. Unverdorben: Poggend. Annal. Bd. VIII, S. 397. Soltze: Berl. Jahrb. d. Pharm. Bd. XXVI, S. 75. Van der Vliet: Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 411. E. Kopp: L'Institut 517; Compt. rend. de l'acad. T. XIX, p. 1269.

Die Flüssigkeit, welche man bei dem anfänglichen Auskochen der Benzoë mit kohlensaurem Kali bekommt, enthält Benzoësäure, und ein drittes Harz, das sogenannte Gammaharz. Beide werden mit Salzsäure niedergeschlagen und durch Kochen des Präcipitats mit Wasser getrennt. welches die Benzoësäure auflöst und das Harz zurücklässt. Es ist dunkelbraun, in 68procentigem und stärkerem Alkohol löslich, wenig löslich in Aether und flüchtigen Oelen, in Steinöl unlöslich. Von kohlensaurem Kali wird es langsam aufgelöst, die Lösung giebt mit Salmiak einen Niederschlag. Essigsaures Blei wird von der alkoholischen Lösung des Gammaharzes gefällt, essigsaures Kupferoxyd aber nicht. Das durch Doppelzersetzung erhaltene Kupferresinat ist in Aether und Terpentinöl unlöslich. Alpha- und Betaharz sollen in Gammaharz übergehen, wenn sie, aus alkalischer Lösung mit einer Säure gefällt, im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt bleiben.

E. Kopp hat bei Untersuchung der Benzoë wesentlich dieselben Resultate erhalten, wie Unverdorben, nur fand er, dass sich aus der ätherischen Lösung des Alphaharzes mit der Zeit eine kleine Menge von einem röthlichen vierten Harze absetze. Er giebt die quantitativen Verhältnisse von zwei Proben Benzoë folgendermaassen an:

	I.	II.
Benzoësäure	14,0	14,5
Alphaharz	52,0	48,0
Betaharz	25,0	28,0
Gammaharz	3,0	3,5
Viertes (Delta-) harz	0,8	0,5
Unreinigkeiten	5,2	5,5

Nach van der Vliet repräsentirt Unverdorben's Alphaharz in seiner Zusammensetzung die Summe des Beta- und Gammaharzes und kann durch wiederholtes Kochen mit kohlensaurem Kali in diese beiden zersetzt werden. Daher kommt es, dass man bei häufigerem Kochen der Benzoë mit kohlensaurem Kali endlich nur Betaharz als Rückstand behält. Kohlensaures Natron wirkt schwächer ein. Um daher die drei Harze zu erhalten, kocht man die Benzoë zweimal mit kohlensaurem Natron aus, trocknet den Rückstand und behandelt ihn mit Aether. Dieser nimmt das Alphaharz auf nebst den flüchtigen Bestandtheilen der Benzoë, von denen es durch Erwärmen getrennt wird. Das Betaharz bleibt zurück, verunreinigt durch eine Verbindung des Alphaharzes mit Natron. Man löst dasselbe in Alkohol, aus der Lösung setzt sich beim Erkalten die Alkaliverbindung ab. Man filtrirt, dampft ab und kocht den Rückstand mit Wasser aus, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind. Ausgewaschen und getrocknet ist das Betaharz völlig rein. Das Gammaharz wird aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt und durch öfteres Auskochen mit Wasser von Benzoësäure befreit.

Van der Vliet giebt die Zusammensetzung der drei Harze an:

$$\text{Alphaharz} = C_{70}H_{34}O_{14}$$
$$\text{Betaharz} = C_{40}H_{44}O_{9}$$
$$\text{Gammaharz} = C_{30}H_{40}O_{5}.$$

E. Kopp hat die von der Benzoësäure befreiten Harze der Benzoë der trockenen Destillation unterworfen. Unter Entwickelung von ölbildendem Gase erhielt er eine feste Substanz, die er für den Riechstoff der Benzoë hält, und ein anfangs rosenrothes, später dunkler ge-

Digitized by Google

ärbtes, mit Krystallen von Benzoësäure gemischtes Destillat. Die Benzoësäure wurde mit einer schwachen, alkalischen Lösung ausgezogen, die zurückbleibende Flüssigkeit verhielt sich wie Phenyloxydhydrat.

Durch fortgesetzte Behandlung der Benzoëharze mit Salpetersäure n Destillationsapparat, wobei man zuletzt die Masse trocken werden isst, erhält man unter Entwickelung von salpetriger Säure in der Vorage Blausäure, Benzoylwasserstoff und Benzoësäure. Der Rückstand n der Retorte giebt an kochendes Wasser Pikrinsalpetersäure ab. Beim Erkalten der Lösung setzt sich ein gelbes Pulver ab, welches sich wie ine Säure verhält und von Kopp Benzoëresinsäure genannt vird (s. d. Art.).

Concentrirte Schwefelsäure löst die Benzoëharze zu einer carnoisinrothen Flüssigkeit auf, aus der Lösung werden sie durch Wasser rösstentheils mit violetter Farbe wieder gefällt. Durch Sättigen der om Niederschlag getrennten sauren Flüssigkeit mit Kalk erhält man in lösliches Kalksalz. *Wp.*

Benzoëalkohol s. Benzylalkohol.

Benzoë-Angelicasäure, Benzoë-Cuminsäure, Essigsäure u. a. wasserfreie Doppelsäuren von Benzoësäure mit Pelargonsäure, Salicylsäure u. a. m., s. unter Benzoësäure-Anhydrid.

Benzoëblumen, *Flores benzoes*, nannte man früher die durch Sublimation aus dem Benzoëharz erhaltene Benzoësäure.

Benzoë-Carbolsäure s. Benzophenid.

Benzoëdoppelsäuren s. unter Benzoësäure-Anhydrid.

Benzoëgummi } s. Benzoë.
Benzoëharz }

Benzoen nannte Deville den aus dem Tolubalsam erhaltenen Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_8$ (s. d. als Toluol).

Benzoë-Nitrobenzoësäure s. unter Benzoësäure-Anhydrid.

Benzoenschwefelsäure s. Sulfotoluolsäure unter Toluol.

Benzoëoxyd s. Benzophenid.

Benzoëresinsäure, Amorphe Benzoësäure, Parabenzoësäure hat E. Kopp [1]) ein von ihm bei der Behandlung von Toluharz und Benzoëharz mit der 6fachen Menge Salpetersäure erhaltenes unkrystallisirbares Pulver genannt, welches durch Destillation reine Benzoësäure nebst einen verkohlten Rückstand giebt. Die Zusammensetzung

[1]) Compt. rend. par Laur. et Gerhardt 1849, p. 154.

Digitized by Google

war wechselnd, theilweise der der Benzoësäure sehr nahe stehend. Die Salze färben sich leicht gelb oder dunkler und krystallisiren schwierig. Offenbar waren, durch eine geringe Menge fremder Beimengung, die Eigenschaften der Benzoësäure modificirt. *A. S.*

Benzoësäure [1]), Benzoësäurehydrat Benzoëblumen, Benzoësalz, *Acidum benzoïcum*, *Acide benzoïque*, *Benzoic acid*. Sie wurde zuerst von Vigenère (1608) in reinerem Zustande dargestellt. Empirische Formel $C_{14}H_6O_4$; als rationelle Formeln werden angenommen $HO . C_{14}H_5O_3$; oder $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$; auch als $HO . C_2(C_{12}H_5)O_2$ und andere (s. d. Art. Benzoyl).

Die Benzoësäure verdankt ihren Namen dem Vorkommen im Benzoëharz, woraus sie zuerst, und noch jetzt gewöhnlich, dargestellt wird; sie findet sich aber ferner noch in vielen anderen Harzen oder Balsamen, wie im Drachenblut (Acaroïdharz), dem Harz von *Xanthoroea hastilis* (Stenhouse), im Guajac (Jahn), im Tolubalsam (Deville) u. a. Wöhler fand sie in geringer Menge im Castoreum, Schweizer im Spindelbaumöl (von *Evonymus europaeus*), sie findet sich zuweilen im Harn der grasfressenden Thiere (statt der gewöhnlich darin enthaltenen Hippursäure).

Sie entsteht in sehr vielen Zersetzungen organischer Stoffe; sehr leicht aus Bittermandelöl durch Oxydation, schon beim Stehen an der Luft; aus Benzoëalkohol durch Behandlung mit Chromsäure; aus Ben-

---

[1]) Literatur: Blaise de Vigenère, Traité du feu et du sel, Paris 1608. — Scheele, Opusc. T. II, p. 23. — Berzelius, Pogg. Annal. Bd. XXVI, p. 4[illegible] Annal. d. Pharm. Bd. III, S. 282. — Hisinger, Scherer's Annal. Bd. II, S. [illegible] — Stange, Repert. T. XIV, p. 329. — Wöhler u. Liebig, Annal. d. Pharm. Bd. III, S. 249; Commentar zur preuss. Pharmacop. Bd. I, S. 34. — Erdmann u. Marchand, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIII, S. 422. — Mohr, Annal. d. Pharm. Bd. XXIX, S. 177. — Plantamour, ebendas. Bd. XXX, S. 349. — Wöhler, ebendas. Bd. XLIX, S. 245 u. Bd. LXVII, S. 360. — Dessaignes, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVII, p. 50. — Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 1 u. Bd. LVII, S. 84; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 248. — Deville, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. III, p. 115. — Bucholz, Gehlen's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. IX, S. 340. — Barreswil u. Boudault, Journ. de pharm. T. V, p. 265. — St. Evre, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXV, p. 486. — Herzog, Brandes' Archiv Bd. XXIII, S. 15. — Limpricht u. Uslar, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 259. — Scharling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 49 u. Bd. XLII, S. 268. — Field, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 55. — Chiozza, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVI, p. 102; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 317; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 2[illegible] — Mulder, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 297; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 258 u. Bd. XIX, S. 362. — Péligot, Compt. rend. T. XXII, p. 11; Journ. f. prakt. Chem. Bd. VII, S. 330 u. Bd. VIII, S. 65. — Gerland, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 188. — Bertagnini, ebendas. Bd. LXXIX, S. 259. — Abel, ebend. Bd. LXIII, S. 313. — Plantamour, ebendas. Bd. XXX, S. 349. — Blumenau, ebendas. Bd. LXXXVII, S. 127. — Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXII, S. 196. — Chancel, Compt. rend. par Laur. et Gerhardt 1849, p. 179; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 274. — E. Kopp, Compt. rend. de l'ac. T. XXXIV, p. 615. — Heintz, Pogg. Annal. Bd. XCVIII, S. 458; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 370. — Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXV, p. 30; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 341; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 241. — Voit, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 100; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 49. — Boullet, Chem. Centralbl. 1856, S. 782. — Mitscherlich, Pogg. Annal. Bd. XXXII, S. 227; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 314. — Schweizer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 437.

Digitized by Google

zoylchlorid (oder den entsprechenden Brom- und Jodverbindungen), durch Wasser; aus dem Cinnamylwasserstoff, der Zimmtsäure, dem Cinnamol (Styrol) und dem Cuminol durch die Einwirkung der Salpetersäure; aus Cumol und Toluol durch Behandlung mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali (Hofmann); aus der Hippursäure durch Behandlung mit kochenden Säuren, Alkalien oder durch Fäulniss; aus den albuminartigen Stoffen und dem Leim durch Oxydationsmittel, namentlich beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure (Guckelberger) oder mit übermangansaurem Kali (Städeler); aus dem Populin durch Einwirkung verdünnter Alkalien (Piria); aus der Chinasäure (Wöhler), der Insolinsäure (Hofmann) bei der trockenen Destillation.

Zu ihrer Gewinnung in grösserer Menge benutzt man entweder die Benzoë oder den Harn von Grasfressern, und unterscheidet danach oft Harzbenzoësäure und Harnbenzoësäure.

Aus der Benzoë stellt man die Säure entweder auf trockenem oder nassem Wege dar. In ersterem Falle besitzt die Säure einen starken, der Benzoë ähnlichen, vanilleartigen Geruch, welcher von beigemengten Spuren eines flüchtigen Oels herrührt. Bei dem medicinischen Gebrauch hält man diese Beimengung für wesentlich.

Zur Darstellung der Benzoësäure aus Benzoë durch Sublimation folgt man zweckmässig folgender Vorschrift von Mohr. Auf dem Boden eines runden, flachen eisernen Gefässes (Fig. 80) von ungefähr 8 Zoll Durchmesser und 2 Zoll Grösse breitet man das grob gestossene Harz aus, spannt hierauf über die Oeffnung ein lockeres Fliesspapier, das an den Rand des Gefässes fest geklebt wird, und stellt einen kegelförmigen Hut von dickem Papier darüber, der genau über den Rand des Gefässes schliesst und mit Schnur festgebunden wird. Den Boden des Topfes, der auf einer eisernen Platte oder im Sandbade steht, erhitzt man langsam (bei 1 Pfund Benzoë 3 bis 4 Stunden lang) durch gelindes Kohlenfeuer. Man lässt vollkommen erkalten, kehrt den ganzen Apparat um und bindet die Schnur los, wobei man den Hut mit farblosen Krystallen von Benzoësäure gefüllt findet. Die Ausbeute beträgt gewöhnlich nur 4 Proc.; doch kann dieselbe durch Pulvern des Rückstandes und abermaliges Erhitzen vermehrt werden.

Fig. 80.

Bei dieser Darstellung geht die Benzoësäure in Dampfform durch das Fliesspapier, und verdichtet sich in dem Hut, wobei das Zurückfallen der Säure durch das Fliesspapier verhindert ist.

Vollständiger lässt sich die Säure aus der Benzoë auf nassem Wege ausziehen. Nach dem schon von Scheele angewandten Verfahren vermischt man die feingepulverte Benzoë mit Kalkhydrat (auf

Digitized by Google

1 Thl. Benzoë $^1/_2$ oder $^1/_4$ Thl. gebrannter Kalk, der mit Wasser gelöscht wird), digerirt einige Stunden mit kaltem Wasser und erwärmt langsam zum Kochen. Die Benzoësäure vereinigt sich hierbei mit dem Kalk zu leicht löslichem benzoësaurem Kalk, während die harzartigen Bestandtheile meist ungelöst bleiben. Man hat hierbei besonders darauf zu achten, dass die Benzoë mit dem Kalk nicht zu einer Masse zusammenbacke, weil das Wasser die Säure sonst nur unvollständig lösen würde. Es ist daher wesentlich, nicht zu wenig Kalkhydrat zu nehmen und anfangs nicht, oder nur gelinde, zu erwärmen. Man nimmt auf 1 Thl. Benzoë 10 Thle. Wasser und filtrirt die kochende Flüssigkeit von dem ungelösten Rückstande, den man noch mit 4 Thln. kochendem Wasser abwäscht. Das Filtrat wird auf die Hälfte eingedampft und nachher mit Salzsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisirt die Benzoësäure aus, welche mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird.

Man kann auch kohlensaures Natron statt des Kalkhydrats hierbei anwenden, doch löst sich in diesem Falle ein Theil des Harzes auf, das nur schwierig von der Benzoësäure getrennt werden kann. Da übrigens auf Zusatz von Säuren zu der klaren Lösung das Harz vor der Benzoësäure gefällt wird, so kann man durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure zu der kochenden Lösung ersteres ausfällen und, nachdem man filtrirt hat, die Benzoësäure durch überschüssige Schwefelsäure völlig abscheiden (Bucholz).

Ein eigenthümliches Verfahren wurde von Wöhler beschrieben. Man löst gepulverte Benzoë in ihrem gleichen Volumen Alkohol von 90 bis 95 Proc., vermischt die noch heisse Lösung nach und nach mit so viel rauchender Salzsäure, dass das Harz gefällt zu werden anfängt, und unterwirft die Mischung der Destillation. Die Benzoësäure bildet hierbei mit einem Theile des Alkohols Benzoëäther, der nebst Alkohol und Salzsäure überdestillirt. Man setzt die Destillation so lange fort, als es die Consistenz der Masse gestattet. Der Rückstand wird mit heissem Wasser übergossen und abermals destillirt, so lange noch Benzoëäther übergeht. Das Destillat digerirt man zuletzt bei Siedhitze mit kaustischem Kali, bis aller Benzoëäther zerstört ist, worauf man durch Uebersättigen mit Salzsäure die Benzoësäure abscheidet. Diese Säure besitzt einen der sublimirten Säure ähnlichen Geruch.

Man findet jetzt Benzoësäure im Handel, welche aus Pferde- oder Kuhharn dargestellt wurde, und unter dem Namen Harnbenzoësäure, zuweilen unpassenderweise als Hippursäure bezeichnet, zu billigem Preise verkauft wird. Um diese Säure, welche immer einen deutlichen Harngeruch zeigt, darzustellen, lässt man den Harn faulen, fällt hierauf durch Zusatz von Kalkmilch und engt das Filtrat ein, woraus man durch Zusatz von Salzsäure die Benzoësäure abscheidet. Im Falle diese Benzoësäure unrein, namentlich wenn sie gefärbt ist, reinigt man sie durch Auflösen in dünner Kalkmilch und Zusatz von Chlorkalk, womit man sie einige Zeit kocht, worauf man mit Salzsäure fällt. Der Niederschlag wird endlich aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Die in den Apotheken gebrauchte sublimirte Benzoësäure soll aus Harz dargestellt sein, und darf nicht von dem beigemengten riechenden Oel befreit werden, daher sie sich durch den Geruch von der aus Harn dargestellten Säure unterscheidet.

Die Benzoësäure bildet farblose, undurchsichtige, atlasglänzende Blätter oder Nadeln, welche unter der Loupe als sechsseitige Säulen

Digitized by Google

erscheinen. Sie schmeckt schwach sauer und stechend; bei 121,4° C. schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit von 1,0838 specif. Gewicht (Kopp, verglichen mit Wasser bei 0° als Einheit) und bei 249,2° C. (Kopp, bei 740 Millimeter Barom.) siedet sie ohne Zersetzung. Sie entwickelt jedoch schon in weit niederer Temperatur reichliche Dämpfe, lässt sich z. B. bei 100° C. leicht zwischen zwei Uhrgläsern sublimiren, und verflüchtigt sich in ansehnlicher Menge mit den Wasserdämpfen. Die Dämpfe reizen zum Husten, und brennen angezündet mit leuchtender Flamme. Ihre Dichte beträgt 4,27 (Mitscherlich), wonach 1 Aeq. 4 Volum Dampf bildet.

Die Benzoësäure löst sich in 200 Thln. kaltem Wasser, viel leichter aber in kochendem Wasser (nach Bergmann in 24 Thln., nach Trommsdorff in 30 Thln.), so dass die kochend gesättigte Lösung beim Erkalten zu einer weichen Masse von lockeren Krystallnadeln erstarrt. In Alkohol ist sie weit leichter löslich (in 2 Thln. kaltem und 1 Thl. kochendem absoluten Alkohol nach Bucholz), und auch Aether nimmt sie reichlich auf. Fette und flüchtige Oele lösen sie in grosser Menge. Concentrirte Schwefelsäure löst sie leicht und ohne Zersetzung; Wasser scheidet sie wieder unverändert ab. Verdünnte Salpetersäure und Chromsäure verändern die Benzoësäure beim Kochen nicht, wodurch sie leicht von der ihr sonst ähnlichen Zimmtsäure zu unterscheiden ist, da letztere unter diesen Umständen Bittermandelöl entwickelt.

Verwandlungen der Benzoësäure. 1) Durch Wärme. Der Dampf der Benzoësäure zerlegt sich, wenn er zum Glühen erhitzt wird, geradeauf in Benzol und Kohlensäure:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} = \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol.}} + C_2O_4.$$

Um diese Zersetzung vollständig zu machen, muss man den Dampf durch eine mit Bimssteinstücken gefüllte, zum schwachen Glühen erhitzte Röhre leiten. Selbst durch blosse Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Benzoësäure und 5 bis 6 Thln. Bimsstein erfolgt diese Zersetzung schon bei wenig hoher Temperatur. Ein zu starkes Erhitzen bewirkt, dass gleichzeitig Naphtalin und andere empyreumatische Producte auftreten und Kohle abgeschieden wird (Barreswil und Boudault).

Ein Gemenge von Benzoësäure und Kalkhydrat liefert bei der Destillation nur Benzol, indem die Kohlensäure von dem Kalk zurückgehalten wird. In ihren neutralen Salzen liefert die Benzoësäure bei der trockenen Destillation noch andere Producte, wie Benzon (Benzophenon), benzoësaures Phenyloxyd (Benzophenid); (vergl. diese Artikel).

2) Durch Chlor. Benzoësäure wird im Sonnenlicht durch Chlor angegriffen; es entweicht Salzsäure, während gleichzeitig eine Substitution von Wasserstoff durch Chlor stattfindet. Es bilden sich hierbei mehrere schwierig zu trennende Producte (vergl. weiter unten Substitutionsproducte der Benzoësäure). Aehnliche Producte erzeugt Brom mit der Säure. Beim Einleiten von Chlor in eine stark alkalische Lösung von Benzoësäure soll, nach Saint-Evre, eine eigenthümliche chlorhaltige Säure, die Chlorniceïnsäure, $HO.C_{12}H_4ClO_3$ (vergl. 1ste Aufl. Bd. V, S. 538), neben Kohlensäure sich bilden. Nach der Angabe von Gerhardt entsteht hierbei nur Chlorbenzoësäure.

3) Durch Phosphorperchlorid. Benzoësäure und Phosphorperchlorid lassen sich, ohne auf einander sogleich einzuwirken, zusammenbringen; bei gelindem Erwärmen findet aber eine heftige Reaction statt, wobei sich eine reichliche Menge von Chlorwasserstoffgas entwickelt. Gleichzeitig destillirt ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und Benzoylchlorid über (vergl. Benzoylchlorid).

4) Durch Schwefelsäure. Rauchende Schwefelsäure löst Benzoësäure unter Wärmeentwickelung auf und bildet mit ihr eine gepaarte Säure, Benzoëschwefelsäure, $2HO . C_{14} H_4 S_2 O_8$ (vergl. d. Art.).

5) Durch Salpetersäure. Von concentrirter Salpetersäure wird die Benzoësäure beim Kochen unter Entwickelung rother Dämpfe in Nitrobenzoësäure, $HO . C_{14} H_4 (NO_4) O_3$, verwandelt. Ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt sie in Binitrobenzoësäure, $HO . C_{14} H_3 (NO_4)_2 O_3$.

6) Im thierischen Organismus wird die Benzoësäure in Hippursäure übergeführt, welche in einer der genossenen Benzoësäure entsprechenden Menge im Harn ausgeschieden wird (Ure, Wöhler, Keller).

Abkömmlinge der Benzoësäure.

In dem Radical der Benzoësäure, dem Benzoyl (s. d. Art.), lässt sich ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor, Brom, Untersalpetersäure, sowie andere sauerstoffhaltige Atomgruppen, schweflige Säure, Lactyl, Glycolyl u. a. m. vertreten, wodurch neue secundäre Radicale erhalten werden, deren Verbindungen mit Sauerstoff der Benzoësäure in vielen Beziehungen ähnlich sind. Wir wollen von diesen Verbindungen folgende hier gemeinschaftlich beschreiben, nämlich die Chlorbenzoësäuren, Brombenzoësäure, Nitrobenzoësäuren, Nitrochlorbenzoësäure, während wir die Benzoëschwefelsäure (Sulfobenzoësäure), Benzoglycolsäure, Benzomilchsäure u. Benzoweinsäure in eigenen Artikeln abhandeln.

Chlorbenzoësäuren.

Wird geschmolzene Benzoësäure im Sonnenlicht mit trockenem Chlorgas behandelt, so verwandelt sie sich, nach Herzog, unter Entbindung von Salzsäuregas in eine feuchte, zähe und klebende Masse von röthlicher Farbe. In kohlensaurem Kali löst sich diese unter Aufbrausen mit rothbrauner Farbe unter Hinterlassung eines chlorhaltigen, harzähnlichen, nach Benzoë riechenden Körpers. Die Lösung, welche sich durch Thierkohle entfärben lässt, enthält eine gechlorte Benzoësäure, welche man durch Säuren abscheiden kann. Die angegebenen Eigenschaften der Säure stimmen ganz mit denen der Benzoësäure überein, ausgenommen der Schmelzpunkt, der bei 80° C. lag. Da das Kalisalz der Säure beim Verbrennen Chlorkalium hinterliess, so ist nicht zu zweifeln, dass die Säure von Herzog ein chlorhaltiges Substitutionsproduct enthielt, doch bleibt es ungewiss, ob sie eine reine Verbindung oder ein Gemenge verschiedener Säuren war.

Stenhouse erhielt verschiedene chlorhaltige Substitutionsproducte der Benzoësäure, nämlich Chlorbenzoësäure, $HO . C_{14} H_4 Cl O_3$.

Bichlorbenzoësäure, $HO . C_{14} H_3 Cl_2 O_3$, und Trichlorbenzoësäure, $HO . C_{14} H_2 Cl_3 O_3$, durch Behandlung von Benzoësäure mit Chlorkalk und Salzsäure, oder mit Chlorgas, oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure. Wegen der grossen Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften gelang es nicht, sie sicher von einander zu trennen. Auch aus der Zimmtsäure erhielt Stenhouse bei der Einwirkung derselben Agentien ein Gemenge gechlorter Benzoësäuren. Limpricht und Uslar haben die Chlorbenzoësäure aus dem Destillat von Sulfobenzoylchlorid (S. 854) und Behandlung desselben mit Wasser erhalten. Eine auch als Chlorbenzoësäure bezeichnete Säure ist auf einem eigenthümlichen Wege von Chiozza aus der Salicylsäure erhalten worden. Da übrigens, nach Limpricht's und Uslar's Angaben, diese Säure von der aus Benzoësäure dargestellten verschieden ist, so werden wir sie als Parachlorbenzoësäure von ersterer unterscheiden. Ohne Zweifel ist die von Scharling durch Destillation von Harn mit Salpetersäure erhaltene sogenannte Chloromichmylsäure ebenfalls Chlorbenzoësäure, deren Bildung sich durch die Einwirkung des Königswassers (Chlornatrium und Salpetersäure) auf die Hippursäure des Harns erklären lässt.

Chlorbenzoësäure.

Formel: $HO . C_{14} H_4 Cl O_3$. Limpricht und Uslar erhielten diese Säure auf folgende Weise. Sulfobenzoësäure wird mit 2 Thln. Phosphorperchlorid vermischt, in einer Retorte gelinde erhitzt und der Rückstand zuerst durch Erwärmen auf 170° C. von Phosphoroxychlorid befreit, hierauf aber über freiem Feuer destillirt, wobei unter starkem Aufschäumen Chlorbenzoylchlorid übergeht, während in der Retorte ein bedeutender kohliger Rückstand bleibt. Die Bildung des Chlorbenzoylchlorids erklärt sich durch die Gleichung:

$$\underbrace{C_{14} H_4 S_2 Cl_2 O_6}_{\text{Sulfobenzoyl-chlorid}} = \underbrace{C_{14} H_4 Cl_2 O_2}_{\text{Chlorbenzoyl-chlorid}} + S_2 O_4.$$

Das Destillat wird mit Wasser längere Zeit gekocht, wobei das Chlorbenzoylchlorid sich damit in Salzsäure und Chlorbenzoësäure zerlegt. Am besten kocht man unter Zusatz von Kalilauge und fällt die Säure durch Uebersättigen mit Salzsäure. Zur Reinigung bindet man sie nochmals an eine Base und scheidet sie mit Säuren ab. Sie krystallisirt in kleinen concentrisch vereinigten farblosen Prismen und sublimirt beim Erhitzen leicht in kleinen Nadeln. In kaltem Wasser ist sie schwer, leicht in heissem Wasser, Alkohol oder Aether löslich. Sie schmilzt bei etwa 140° C. Rauchende Salpetersäure löst sie langsam und verwandelt sie in Nitrochlorbenzoësäure, $HO . C_{14} H_3 (NO_4) Cl O_3$.

Chlorbenzoësaure Salze. Die Chlorbenzoësäure ist eine einbasische Säure, welche mit den meisten Metalloxyden in Wasser lösliche Salze bildet; sie sind von Limpricht und Uslar untersucht worden.

Chlorbenzoësaures Aethyloxyd, Chlorbenzoësäureäther, $C_4 H_5 O . C_{14} H_4 Cl O_3$, wird durch Erhitzen der Säure mit Weingeist und Schwefelsäure, oder durch Erwärmen des Chlorbenzoylchlorids mit Weingeist und Ausfällen mit Wasser bereitet. Es ist eine dem Benzoëäther ähnliche, bei 245° C. siedende Flüssigkeit. In einer Mischung

Digitized by Google

von Salpetersäure und Schwefelsäure löst sie sich auf, und Wasser scheidet ein bald zu wasserhellen Krystallen erstarrendes Oel, wahrscheinlich Nitrochlorbenzoësäureäther, ab.

Chlorbenzoësaures Ammoniumoxyd. Die Lösung der Säure in Ammoniak verliert beim Verdunsten viel Ammoniak und hinterlässt fast reine Säure (Limpricht und Uslar). Die durch Kochen von Benzoësäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure bereitete Chlorbenzoësäure giebt ein nicht leicht schmelzbares, beim Erhitzen sich schwärzendes Ammoniaksalz (Field).

Chlorbenzoësaurer Baryt: $BaO . C_{14}H_4ClO_3 + 3$ aq. Kleine in Wasser leicht lösliche Krystallnadeln, die bei 100° C. das Krystallwasser verlieren.

Chlorbenzoësaurer Kalk: $CaO . C_{14}H_4ClO_3 + 3$ aq. Leicht lösliche kleine Krystallschuppen, die bei 100° C. 3 Aeq. Wasser verlieren.

Chlorbenzoësaures Silberoxyd: $AgO . C_{14}H_4ClO_3$. Weisser, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag.

Das Bleisalz ist ein weisser Niederschlag, der bei 110° C. theilweise schmilzt und gelb wird; das Kali- und Natronsalz sind unkrystallisirbare gummiartige Massen; das Kupfersalz ist ein grüner Niederschlag.

Parachlorbenzoësäure.

Formel: $HO . C_{14}H_4ClO_3$. Durch diese Benennung unterscheiden wir die von Chiozza durch Destillation von Salicylsäure mit Phosphorperchlorid erhaltene, der Chlorbenzoësäure isomere Säure. Das bei dem Erhitzen der Mischung übergehende Oel wird rectificirt, wobei zwischen 200° und 250° C. ein schweres, stark lichtbrechendes Oel von erstickendem Geruch destillirt, welches mit kaltem Wasser allmälig, mit kochendem rasch, in Salzsäure und Parachlorbenzoësäure zerfällt. Das Oel scheint hiernach das der Säure entsprechende Chlorür zu sein.

Die Säure bildet farblose, glänzende, der Salicylsäure ähnliche Nadeln, die schwerer als Benzoësäure (Chiozza), bei 130° C. (Limpricht und Uslar) schmelzen und unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser löst sie sich schwer, leicht in kochendem Wasser, die gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten zu einer aus Krystallnadeln gebildeten Masse.

Ausser durch den Habitus der Krystalle und den Schmelzpunkt unterscheidet sich diese Säure durch Verschiedenheit des Krystallwassergehalts der Salze von der Chlorbenzoësäure.

Parachlorbenzoësaurer Baryt, $BaO . C_{14}H_4ClO_3$, ist in Wasser sehr leicht löslich; die gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten zu einer krystallinisch strahligen Masse oder giebt kleine weisse Krystallwarzen. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Parachlorbenzoësaurer Kalk, $CaO . C_{14}H_4ClO_3 + 2$ aq. (Limpricht und Uslar).

Parachlorbenzoësaures Silberoxyd, $AgO . C_{14}H_4ClO_3$, scheidet sich beim Vermischen der kochenden Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd in kleinen schweren Krystallen ab; beim Erkalten der Flüssigkeit bilden sich grössere Krystalle.

Brombenzoësäure.

Formel: $HO . C_{14} H_4 Br O_3$. Diese Säure wurde zuerst von Herzog durch Behandlung der Benzoësäure mit Brom im Sonnenlicht dargestellt. Die Einwirkung ist hierbei rascher als bei der Darstellung der Chlorbenzoësäure beendigt; man verjagt das überschüssige Brom durch Erhitzen, löst den Rückstand in kohlensaurem Kali (wobei ein bromhaltiges, der Benzoë ähnlich riechendes Oel zurückblieb) und fällt mit Salpetersäure. Péligot stellte die Säure durch Einwirkung von Bromdämpfen auf benzoësaures Silberoxyd dar, indem er 20 bis 24 Gramm benzoësaures Silberoxyd nebst einer mit Brom gefüllten Proberöhre in ein verschliessbares Glas brachte und 24 Stunden stehen liess. Durch Behandeln des Gemenges von Bromsilber und Brombenzoësäure mit Aether löste er letztere auf und beim Verdampfen hinterblieb ein braun gefärbtes, allmälig krystallinisch erstarrendes Oel. Zur Reinigung wird es in Kali gelöst, mit Thierkohle entfärbt und durch Salpetersäure gefällt. Die Brombenzoësäure bildet farblose, bei 100° C. schmelzende Krystalle, die bei 250° C. sublimiren, dabei aber einen kohligen Rückstand lassen. Sie verbrennen mit leuchtender grüngesäumter Flamme. In Wasser ist die Säure schwer, leicht in Alkohol oder Aether löslich.

Die Salze der Brombenzoësäure sind meistens sehr leicht löslich, krystallinisch; das Kupfersalz, Bleisalz und Quecksilberoxydulsalz sind weniger löslich. Das Silbersalz, $AgO . C_{14} H_4 Br O_3$, ist in warmem Wasser löslich.

Nitrobenzoësäure.

Benzoësalpetersäure. Formel: $HO . C_{14} H_4 (NO_4) O_3 = \left. \begin{matrix} C_{14}(H_4 . NO_4) O_2 \\ H \end{matrix} \right\} O_2$. Diese Säure wurde zuerst von Mulder durch Kochen von Benzoësäure mit concentrirter rauchender Salpetersäure bereitet, wobei die Substitution von Wasserstoff durch Untersalpetersäure allmälig stattfindet. Man muss daher die Mischung längere Zeit (3 bis 4 Stunden) erwärmen, nach Mulder's Vorschrift so lange, bis sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen und die Lösung farblos geworden ist. Beim Erkalten gesteht dieselbe zu einer krystallinischen Masse, die man durch Abwaschen mit kaltem Wasser von Salpetersäure befreit, worauf man aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Nach Gerland's Vorschrift erhält man die Nitrobenzoësäure rascher; ein Gemenge von 1 Thl. Benzoësäure und 2 Thln. Salpeter wird unter Umrühren mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und das Gemisch bis zum Erweichen erhitzt. Die entstandene Nitrobenzoësäure wird durch Krystallisation aus kochendem Wasser von dem zweifach-schwefelsauren Kali getrennt.

Die Nitrobenzoësäure entsteht noch bei vielen Zersetzungen organischer Stoffe: aus dem Nitrobenzoylwasserstoff durch Oxydationsmittel, namentlich Chromsäure (Bertagnini); aus Zimmtöl und Zimmtsäure (Plantamour, Mulder), Cumol (Abel) oder Drachenblut (Blumenau) beim Kochen mit Salpetersäure; aus der Nitrohippursäure beim Erhitzen mit Salzsäure (Bertagnini).

Digitized by Google

Die Nitrobenzoësäure bildet farblose, meist zusammengruppirte Krystallblättchen; sie schmilzt bei 127°C., sublimirt aber schon in niederer Temperatur ohne Zersetzung; die Dämpfe reizen zum Husten. Bei der Destillation hinterlässt die Säure einen geschwärzten Rückstand. In kochendem Wasser löst sich die Säure leicht (in 10 Thln. Wasser), ein Ueberschuss von Säure schmilzt dabei und bildet eine schwere ölartige Flüssigkeit unter der Lösung. Die Säure braucht 400 Thle. Wasser von 10°C. zur Auflösung (Mulder).

Die Nitrobenzoësäure wird von kalter Salpetersäure ohne Zersetzung gelöst, bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure aber zersetzt (Mitscherlich). Schwefelsäurehydrat löst sie in der Kälte; beim Erhitzen damit bis zum Kochen sublimirt etwas unveränderte Säure, während die Lösung sich roth färbt und eine eigenthümliche Substanz enthält (Mulder).

Phosphorperchlorid liefert mit der Nitrobenzoësäure Nitrobenzoylchlorid (s. d. Art. Benzoylchlorid), Phosphoroxychlorid und Salzsäure.

Im thierischen Organismus erleidet die Nitrobenzoësäure eine ähnliche Verwandlung wie die Benzoësäure, sie geht nämlich in Nitrohippursäure über.

Bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas (oder Eisen und Essigsäure) geht die Nitrobenzoësäure über in:

Amidobenzoësäure, Benzaminsäure, Carbanilsäure. Formel: $C_{14}H_7NO_4 = C_{14}H_6(NH_2)O_4$ vielleicht $\left.\begin{matrix} C_2O_2 . C_{12}H_5 . NH \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.
Diese Verbindung, welche zuerst durch Reduction aus der Nitrobenzoësäure dargestellt wurde, ist bereits Bd. I, S 1102 ausführlich beschrieben. Durch die Bezeichnung Amidobenzoësäure wird die Beziehung derselben zur Nitrobenzoësäure und anderen Substitutionsproducten der Amidsäure, dass hier nämlich NH_2 (Amid) an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff eingetreten ist, ausgedrückt; sie steht aber keineswegs zu der Benzoësäure in einem ähnlichen Verhältniss wie die Oxaminsäure zur Oxalsäure oder die Sulfobenzaminsäure zur Sulfobenzoësäure, wie man nach dem Namen Benzaminsäure vermuthen könnte.

Wir tragen hier die Resultate der neuesten Untersuchung dieser Säure von Cahours[1]) nach:

Bromwasserstoffsaure-Amidobenzoësäure, $C_{14}H_7NO_4 . HBr$, krystallisirt in feinen Nadeln, ähnlich der Chlorwasserstoffverbindung; in reinem Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, wenig in säurehaltigem Wasser.

Chlorwasserstoffsaure-Amidobenzoësäure: $C_{14}H_7NO_4 . HCl$. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man reine Amidobenzoësäure in kochender Salzsäure auf, die man mit etwas Alkohol versetzt hat, und lässt langsam erkalten, wobei man feine, nach dem Trocknen seideglänzende Nadeln erhält, die beim Erhitzen leicht schmelzen. In Alkohol, sowie in reinem Wasser leicht löslich, löst sie sich wenig in salzsäurehaltigem Wasser. Mit Sublimat erhält man einen krystallinischen Niederschlag, mit Platinchlorid ein auch in Alkohol ziemlich leicht lösliches Doppelsalz.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] T. LIII, p. 324.

Digitized by Google

Das amidobenzoësaure Aethyloxyd, $C_{18}H_{11}NO_4 = \left.\begin{matrix} C_2O_2 . C_{12}H_5NH \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2 = N \left\{\begin{matrix} C_{14}H_5O_4 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right.$ besitzt in hohem Grade die Eigenschaft sich mit Säuren zu vereinigen, aber nicht mit Basen. In Wasser ist es kaum löslich, sehr leicht löslich in Alkohol oder Aether, welche es beim Verdunsten als klare Flüssigkeit hinterlassen. Ammoniak verwandelt es allmälig in Phenylharnstoff, nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}H_6(C_4H_5)NO_4}_{\text{Amidobenzoëäther}} + NH_3 = \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + \underbrace{C_{14}H_6(NH_2)NO_2}_{\text{Phenylharnstoff.}}$$

Chlorwasserstoffsaurer Amidobenzoëäther: $C_{18}H_{11}NO_4 . HCl$. Der Amidobenzoëäther löst sich leicht in Salzsäure und beim Verdunsten über Aetzkalk hinterbleibt das Salz in Krystallen, die durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol zu reinigen sind. Man erhält beim Verdunsten schöne, kaum gefärbte Prismen, die beim Erhitzen sich theilweise zersetzen, und in Aether weniger als in Alkohol löslich sind.

Chlorwasserstoffsaurer Amidobenzoëäther-Platinchlorid, $C_{18}H_{11}NO_4 . HCl + PtCl_2$, fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen des vorhergehenden Salzes mit Platinchlorid in Krystallen nieder. Durch Auflösen in kochendem Alkohol und langsames Verdunsten erhält man ihn in orangefarbigen grossen Krystallen oder in Nadeln.

Salpetersaurer Amidobenzoëäther: $C_{18}H_{11}NO_4 . HO . NO_5$. Der Aether ist sehr leicht in Salpetersäure löslich und beim Verdampfen über Aetzkalk hinterbleibt das Salz in braungefärbten Krystallen, die in Wasser und Alkohol äusserst leicht und auch in Aether löslich sind. Durch Pressen zwischen Papier, Auflösen in wenig Wasser und Verdampfen im Vacuum erhält man kleine zusammenhängende Prismen, die beim Erwärmen leicht schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen.

Amidobenzoësäure-Methyläther: $C_{16}H_9NO_4 = \left.\begin{matrix} C_2O_2 . C_{12}H_5 . NH \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2$. Auch diese Aetherart bildet eine farblose Flüssigkeit, die sich mit Säuren zu in Wasser leicht löslichen, zum Theil zerfliesslichen Salzen vereinigt.

Nitrobenzoësaure Salze. Die Nitrobenzoësäure ist eine starke Säure, welche mehrere andere Säuren aus ihren Salzen abscheidet. Die Salze derselben stellt man meist durch Sättigen der Säure mit den betreffenden Basen oder durch doppelte Zersetzung dar; sie sind grösstentheils in Wasser und Weingeist löslich, und verpuffen beim Erhitzen.

Nitrobenzoësaures Aethyloxyd, Nitrobenzoëäther, $C_4H_5O . C_{14}H_4(NO_4)O_3$, entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in eine kochende alkoholische Lösung von Nitrobenzoësäure. Nach längerer Einwirkung verdünnt man mit Wasser, schüttelt den hierdurch abgeschiedenen Aether mit einer warmen Lösung von kohlensaurem Natron, nachher mit kaltem Wasser und presst den hierbei festgewordenen Aether zwischen Fliesspapier; man krystallisirt ihn endlich aus einer Mischung von Alkohol und Aether um (Chancel, E. Kopp). Man kann den Aether auch durch Auflösen von Nitrobenzoylchlorid in Al-

Digitized by Google

kohol darstellen; beim Eindampfen erhält man schöne Krystalle (Bertagnini). List und Limpricht stellten ihn durch allmäliges Eintröpfeln von Benzoëäther in eine Mischung von 1 Thl. Salpetersäure und 2 Thln. Schwefelsäure dar; der Nitrobenzoëäther scheidet sich beim Eingiessen der Lösung in kaltes Wasser ab.

Der Nitrobenzoëäther krystallisirt leicht in wasserhellen rhombischen Säulen ($\infty P : \infty P = 122^0$); er schmilzt bei 42° C. und siedet bei 298° C. (Chancel; bei 300° C., Mitscherlich). Er riecht nach Erdbeeren und schmeckt frisch und etwas bitter. Er ist nicht in Wasser löslich, sehr leicht in Alkohol, besonders in warmem, sowie in Aether.

Kochende Kalilauge zerlegt den Aether in Nitrobenzoësäure und Alkohol; durch Ammoniak wird er in Nitrobenzamid verwandelt. Schwefelwasserstoff führt ihn in benzaminsaures Aethyloxyd über.

Nitrobenzoësaures Ammoniumoxyd. Das durch Sättigen der Säure mit Ammoniakgas in der Kälte bereitete neutrale Salz verliert beim Erwärmen leicht die Hälfte des Ammoniaks und verwandelt sich in zweifach-saures Salz, welches auch beim Verdunsten der Lösung von Nitrobenzoësäure in Ammoniak in weissen, etwas glänzenden Nadeln erhalten wird. Durch anhaltendes Erhitzen und Schmelzen erhält man daraus Nitrobenzamid (s. d. Art. Benzamid).

Nitrobenzoësaurer Baryt, $BaO . C_{14} H_4 (NO_4) O_3 + 4$ aq., wird beim Erkalten der warmgesättigten Lösung in schönen glänzenden Krystallen erhalten, die bei 100° C. alles Wasser verlieren.

Nitrobenzoësaures Bleioxyd, $PbO . C_{14} H_4 (NO_4) O_3$, erhält man durch Vermischen einer kochend gesättigten Lösung von Nitrobenzoësäure mit basisch essigsaurem Bleioxyd, bis der anfangs wieder verschwindende Niederschlag bleibend zu werden anfängt; in der erkaltenden Flüssigkeit bilden sich dann Rosetten, die sich rasch vermehren und sie zuletzt als weisse Masse ganz anfüllen. Beim Auswaschen wird dieses Salz zersetzt und giebt ein Gemenge von basichen Salzen, wie man es auch beim Vermischen von einfach-essigsaurem Bleioxyd mit nitrobenzoësaurem Kali erhält.

Nitrobenzoësaures Eisenoxyd, $Fe_2 O_3 . 3 C_{14} H_4 (NO_4) O_3$, wird durch Fällen von Eisenchlorid mit einer heissen Auflösung von Nitrobenzoësäure als wasserfreies, fleischfarbenes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten.

Nitrobenzoësaures Kadmiumoxyd: $CdO . C_{14} H_4 (NO_4) O_3 + 4$ aq. Glimmerartige, in heissem Weingeist nur sehr wenig lösliche Schuppen (Schiff).

Nitrobenzoësaures Kali, kleine nadelförmige Krystalle oder seifenartige Masse. Schmilzt beim Erhitzen unter Funkensprühen, indem es sich in schwarze, sehr lange, wurmförmige Verzweigungen ausbreitet.

Nitrobenzoësaurer Kalk, $CaO . C_{14} H_4 (NO_4) O_3 + 2$ aq., bildet kleine nadelförmige, leicht lösliche Krystalle, die bei 130° bis 180° C. alles Krystallwasser verlieren.

Nitrobenzoësaures Kupferoxyd, $CuO . C_{14} H_4 (NO_4) O_3 +$ aq. Fällt beim Eintropfen von essigsaurem Kupferoxyd in eine Lösung von Nitrobenzoësäure als blaues Pulver nieder; es verliert bei 130° C. Wasser und etwas Säure.

Digitized by Google

Nitrobenzoësaures Manganoxydul: $MnO.C_{14}H_4(NO_4)O_3 + 4\,aq.$, farblose, in Wasser lösliche Krystalle, die schon unter 100° C. 2 Aeq., bei 130° C. abermals 2 Aeq. Wasser verlieren.

Nitrobenzoësaures Methyloxyd, $C_2H_3O.C_{14}H_4(NO_4)O_3$, wird wie die Aethylverbindung entweder durch Einleiten von Salzsäure in eine heisse Lösung von Nitrobenzoësäure in Holzgeist (Chancel), oder durch Auflösen von Nitrobenzoylchlorid in Holzgeist (Bertagnini) erhalten. Beim Verdampfen der Lösung scheidet es sich in kleinen, weissen, fast undurchsichtigen Krystallen (Prismen des rhombischen Systems $\infty P : \infty P = 118^0$ bis 120^0) ab. Es ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol oder Aether, etwas mehr in Holzgeist. Die Krystalle schmelzen bei 70° C. und kochen bei 279° C.; sie besitzen einen schwachen aromatischen Geruch und erfrischenden Geschmack.

Nitrobenzoësaures Natron krystallisirt nur schwierig; es ist zerfliesslich.

Nitrobenzoësaures Silberoxyd: $AgO.C_{14}H_4(NO_4)O_3$. Die neutrale Lösung der Säure in Ammoniak wird mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und der Niederschlag aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wodurch es in perlglänzenden Blättchen erhalten wird. Beim Erhitzen auf 250° C. in verschlossenen Gefässen explodirt es unter Bildung von viel Nitrobenzol.

Nitrobenzoësaurer Strontian: $SrO.C_{14}H_4(NO_4)O_3 + 2\frac{1}{2}\,aq.$ (?). Federförmige, büschelförmig vereinigte Nadeln; verlieren von 80° bis 140° C. allmälig 9,52 Proc. Wasser.

Nitrobenzoësaures Zinkoxyd: $ZnO.C_{14}H_4(NO_4)O_3 + 5\,aq.$ Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit schwefelsaurem Zinkoxyd erhält man ein basisches Salz als gallertartigen Niederschlag. Aus der abfiltrirten Lösung scheidet sich das neutrale Salz beim Verdampfen in blättrigen Krystallen ab, die bei 140° C. 5 Aeq. Wasser verlieren.

Binitrobenzoësäure.

Dinitrobenzoësäure, $HO.C_{14}H_3N_2O_{11} = HO.C_{14}H_3(NO_4)_2O_3$, von Cahours entdeckt. In eine warme Mischung von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure trägt man geschmolzene Benzoësäure in kleinen Stücken ein: sie lösen sich unter schwacher Gasentwickelung schnell auf. Nach völliger Lösung erwärmt man noch etwa 1 Stunde lang (6 Stunden nach Voit), bis die Flüssigkeit sich zu trüben anfängt, worauf man sie abkühlt und mit Wasser vermischt. Es scheiden sich hierauf gelbliche Flocken ab, die mit Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst und zuletzt aus kochendem Weingeist umkrystallisirt werden.

Die Binitrobenzoësäure scheidet sich beim Erkalten der weingeistigen Lösung in farblosen, spiegelnden Blättchen ab; beim freiwilligen Verdunsten der kalten Lösung erhält man kurze, sehr glänzende Säulen. Sie schmilzt bei gelindem Erwärmen und lässt sich unzersetzt in zarten Nadeln sublimiren. In kaltem Wasser ist sie nur sehr wenig löslich, mehr in kochendem, woraus beim Erkalten zarte Nadeln sich abscheiden. Alkohol und Aether löst sie, besonders in der Wärme reichlich. Auch von concentrirter Salpetersäure wird sie beim Erwärmen in grosser Menge gelöst; beim Erkalten scheiden sich harte glän-

Digitized by Google

zende Krystalle aus; auch concentrirte Schwefelsäure löst sie beim schwachen Erwärmen ohne Zersetzung, die doch bei stärkerem Erhitzen erfolgt. Die Säure bildet mit Kali, Natron und Ammoniak lösliche, krystallisirbare Salze, die man durch Sättigen der Säure mit diesen Basen erhält; das Blei- und das Silbersalz sind wenig löslich und lassen sich daher leicht durch doppelte Zersetzung darstellen.

Binitrobenzoësaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.C_{14}H_3(NO_4)_2O_3$, entsteht schon beim Kochen der Säure mit Alkohol, aber nur allmälig, und scheidet sich nach einiger Zeit als ein ölförmiger Körper ab, dessen Menge auf Zusatz von Wasser noch zunimmt. Beim Erkalten erstarrt dasselbe und wird hierauf mit Ammoniak, sodann mit Wasser gewaschen und in kochendem Alkohol gelöst, woraus es beim Erkalten in langen, zarten, sehr glänzenden Nadeln sich abscheidet, welche einen schwachen Stich ins Gelbe haben. Durch starke Kalilauge wird es, besonders in der Wärme, in Alkohol und Binitrobenzoësäure zerlegt.

Durch Digeriren mit alkoholischem Ammoniak verwandelt sich der Aether in Dinitrobenzamid (s. d. Art. Benzamid). Behandelt man den Aether in der Wärme mit Schwefelammonium, so scheidet sich Schwefel ab, und beim Verdunsten hinterbleibt eine krystallinische Masse.

Binitrobenzoësaures Ammoniumoxyd, $NH_4O.C_{14}H_3(NO_4)_2O_3$, krystallisirt in feinen Nadeln, welche trocken seidenglänzend sind. Es ist, besonders in der Wärme, in Wasser leicht löslich.

Binitrobenzoësaurer Baryt, $BaO.C_{14}H_3(NO_4)_2O_3$ (bei 100° C. getrocknet [Voit]), bildet gelbliche Warzen.

Von den Verwandlungen der Binitrobenzoësäure ist nur die durch Reductionsmittel genauer untersucht worden; es entsteht hierbei die sogenannte

Biamidobenzoësäure.

Formel: $C_{14}H_8N_2O_4$. Aehnlich wie die Nitrobenzoësäure verhält sich die Binitrobenzoësäure gegen Wasserstoff *in statu nascenti*; indem in ersterer 4 Aeq. Sauerstoff der Untersalpetersäure durch 2 Aeq. Wasserstoff ersetzt werden, entsteht die sogenannte Amidobenzoësäure (s. Bd. I, S. 1102); in der Binitrobenzoësäure werden zweimal 4 Aeq. Sauerstoff durch zweimal 2 Aeq. Wasserstoff ersetzt [$C_{14}H_4.(NH_2)_2O_4$], wodurch ein basischer Körper entsteht, der jedoch der Analogie zufolge Biamidobenzoësäure genannt wurde.

Zur Verwandlung der Binitrobenzoësäure in Biamidobenzoësäure bediente sich Voit des Schwefelammoniums, Boullet wandte eine Mischung von Essigsäure und Eisen an. In die heisse ammoniakalische Lösung der Binitrobenzoësäure leitet man anhaltend einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, filtrirt nach beendigter Einwirkung vom ausgeschiedenen Schwefel ab und übersättigt die im Wasserbade eingeengte Lösung mit Salzsäure. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle einer Verbindung von Salzsäure mit Biamidobenzoësäure ab. Man verwandelt diese in Schwefelsäure-Biamidobenzoësäure und scheidet die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt ab. Die filtrirte farblose Lösung giebt beim Eindampfen (anfangs im Wasserbade, später über Schwefelsäure) grünlich gefärbte, kleine spiessige Krystalle von Biamidobenzoësäure ab. In Wasser ist sie leicht löslich und auch in Alkohol oder Aether löslich, zeigt weder

Digitized by Google

Reaction auf Pflanzenfarben noch Geschmack; sie schmilzt und schwärzt sich bei 195° C. und lässt sich nicht sublimiren.

In reinem Zustande ist sie sowohl wie ihre Verbindungen ohne Zweifel farblos, doch scheint sie leicht veränderlich zu sein. Sie vereinigt sich nicht mit Basen (so dass ihr der Name Säure nicht zukommt), giebt aber mit Säuren bestimmte, meist krystallisirbare Salze, welche 2 Aeq. Säure enthalten.

Essigsaure Biamidobenzoësäure, durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurer Biamidobenzoësäure mit essigsaurem Baryt in Lösung erhalten, färbt sich beim Abdampfen braun und liefert zuletzt bräunlich gefärbte, prismatische Krystalle.

Oxalsaure Biamidobenzoësäure wird beim Verdunsten der salzsauren Verbindung mit Oxalsäure in braunen Nadeln erhalten.

Salpetersaure Biamidobenzoësäure durch doppelte Zersetzung der schwefelsauren Verbindung mit salpetersaurem Baryt erhalten, schiesst in dunkel gefärbten Krystallen an.

Salzsaure Biamidobenzoësäure: $C_{14}H_8N_2O_4 . 2HCl$. Die, wie oben angegeben erhaltene noch unreine Verbindung wird in Wasser gelöst und mit concentrirter Salzsäure vermischt, wodurch die reine Verbindung entweder sogleich krystallinisch oder in Flocken, die bald krystallinisch werden, gefällt wird. Es sind weisse Nadeln, die sehr leicht in Wasser und auch in Alkohol oder Aether löslich sind. Die Lösung scheidet an der Luft allmälig schwarze Flocken aus. Die trockene Verbindung schmilzt beim Erhitzen und liefert ein Sublimat von Salmiak. Platinchlorid giebt in wässeriger Lösung keinen Niederschlag, auch nicht auf Zusatz von Aetherweingeist; beim Verdunsten über Schwefelsäure scheiden sich braungefärbte Krusten ab, deren Platingehalt (24,8 Proc.) mit der Formel $C_{14}H_8N_2O_4 . 2HCl + PtCl_2$ übereinstimmt.

Schwefelsaure Biamidobenzoësäure, $C_{14}H_8N_2O_4 . 2HO . 2SO_3$, wird durch Eindampfen der mit Schwefelsäure versetzten Lösung der salzsauren Verbindung in bräunlichen Tafeln und Blättern erhalten, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist fast farblos werden. Sie sind sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Weingeist löslich.

Die Verwandlungen der Biamidobenzoësäure sind nicht untersucht worden; durch Einleiten von salpetriger Säure in die Lösung derselben erhielt Voit eine rothe, harzige Masse.

Nitrochlorbenzoësäure.

Formel: $HO . C_{14}H_3Cl(NO_4)O_3$. Diese durch gleichzeitige Substitution von 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor und 1 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure aus der Benzoësäure entstehende Säure wird, nach Limpricht und Uslar, durch Behandlung von Chlorbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure erhalten. Vermischt man die Lösung nach einigen Stunden mit Wasser, so entsteht anfangs kein Niederschlag, doch setzen sich nach Verlauf einiger Tage wasserhelle Tafeln der Nitrochlorbenzoësäure ab. Sie schmelzen bei 118° C. und lösen sich leicht in Weingeist oder Aether. In kochendem Wasser schmelzen sie, und lösen sich hierauf, ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden.

Von den Salzen der Säure wurden untersucht:

Digitized by Google

Nitrochlorbenzoësaurer Baryt: $BaO . C_{14} H_3 Cl (NO_4) O_3 +$ 2 aq. Leicht lösliche, warzige Krystalle, die bei 100° C. das Krystallwasser verlieren.

Nitrochlorbenzoësaures Silberoxyd: $AgO . C_{14} H_3 Cl (NO_4) O_3$ + 2 aq. Aus der concentrirten Säurelösung fällt salpetersaures Silberoxyd kleine glänzende, in Wasser ziemlich lösliche Blättchen, die sich beim Kochen damit nicht schwärzen. *A. S.*

Benzoësäure-Anhydrid. Wasserfreie Benzoësäure, benzoësaure Benzoësäure [1]), Formel: $C_{14} H_5 O_3$, oder vielmehr $C_{28} H_{10} O_6 = \left.\begin{matrix} C_{14} H_5 O_2 \\ C_{14} H_5 O_2 \end{matrix}\right\} O_2$. Entdeckt von Gerhardt.

Es bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf benzoësaure oder oxalsaure Alkalien, wobei in letzterem Falle die Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxydgas zerfällt. Auch bei der Behandlung von benzoësauren Alkalien mit Phosphoroxychlorid (Gerhardt) oder Phosphorperchlorid bildet sich wasserfreie Benzoësäure (Wunder), sowie endlich bei der trockenen Destillation von Benzoë-Essigsäure und ähnlichen Anhydriden (Gerhardt). Diese Bildungsweisen werden durch folgende Gleichungen erklärt:

$$\underbrace{KO . C_{14} H_5 O_3}_{\text{Benzoës. Kali}} + \underbrace{C_{14} H_5 O_2 Cl}_{\text{Benzoylchlorid}} = K Cl + C_{28} H_{10} O_6$$

$$\underbrace{2 KO . C_4 O_6}_{\text{Oxals. Kali}} + 2 C_{14} H_5 O_2 Cl = 2 K Cl + C_{28} H_{10} O_6 + C_2 O_2 + C_2 O_4$$

$$\underbrace{6 (KO . C_{14} H_5 O_3)}_{\text{Benzoës. Kali}} + P Cl_5 = 5 K Cl + 3 . C_{28} H_{10} O_4 + KO . PO_5$$

$$\underbrace{2 (C_{14} H_5 O_3 + C_4 H_3 O_3)}_{\text{Benzoë-Essigsäure}} = C_{28} H_{10} O_6 + C_8 H_6 O_6 .$$

Auch durch Einwirkung von Chlorschwefel, S Cl, auf benzoësaure Alkalien erhält man wasserfreie Benzoësäure (Heintz).

Zur Darstellung der wasserfreien Benzoësäure erhitzt man ein Gemenge gleicher Theile von trockenem benzoësaurem Natron und Benzoylchlorid im Sandbade auf 130° C., wobei sich anfangs die Masse in eine klare Flüssigkeit verwandelt, woraus bei stärkerem Erhitzen sich Chlornatrium abscheidet. Man lässt erkalten, behandelt mit kaltem Wasser dem etwas kohlensaures Natron zugesetzt ist, und löst den hierbei bleibenden weissen Rückstand in Aether auf, der beim freiwilligen Verdunsten schöne Krystalle hinterlässt. Statt des Benzoylchlorids kann man auch Phosphoroxychlorid anwenden, oder Gemenge von beiden, welche man häufig bei der Darstellung des Benzoylchlorids aus Benzoësäure als Nebenproduct erhält.

Phosphorperchlorid wirkt auf trockenes benzoësaures Natron heftig ein und beide Stoffe schmelzen zu einer syrupartigen Flüssigkeit zusammen, welche man einige Zeit auf 130° C. erwärmt. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wird wie oben angegeben behandelt. Nach Entfernung von Chlornatrium und unzersetztem benzoësauren Natron

---

[1]) Literatur: Gerhardt, Annal. de chim. et phys. [3.], T. XXXVII, p. 299. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 127; Bd. LXXXVII, S. 163; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 280. — Wunder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 498; — Heintz, Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 458.

Digitized by Google

mit kaltem Wasser kann man den Rückstand auch aus kochendem oder lauwarmem Alkohol krystallisiren.

Grössere Mengen reinigt man am besten durch Destillation.

Die wasserfreie Benzoësäure bildet farblose, schief rhombische Säulen, die bei 42° C. schmelzen und bei 310° C. unzersetzt sieden. Sie riecht eigenthümlich, oft an Bittermandelöl oder Benzoëäther erinnernd. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, in kochendem Wasser schmilzt sie und wird sehr langsam in Benzoësäurehydrat verwandelt, welches sich löst. Die unter Wasser geschmolzene Säure bleibt beim Erkalten sehr lange flüssig, selbst beim Schütteln. In Alkohol und in Aether ist sie besonders in der Wärme leicht löslich. Die Lösungen reagiren nicht sauer.

Kaustische Alkalien lösen die wasserfreie Benzoësäure leicht unter Bildung von benzoësaurem Kali. Wässeriges Ammoniak wirkt in der Kälte wenig ein, beim Kochen löst sich das Anhydrid leicht und bildet Benzamid und benzoësaures Ammoniumoxyd. Dieselbe Zersetzung tritt beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in geschmolzene wasserfreie Benzoësäure ein:

$$\underbrace{C_{28}H_{10}O_6}_{\text{Benzoësäure-Anhydrid}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{14}H_7NO_2}_{\text{Benzamid}} + \underbrace{NH_4O.C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësaures Ammoniumoxyd.}}$$

Anilin wirkt in der Kälte ebenfalls nicht ein; beim gelinden Erwärmen erhält man eine homogene Flüssigkeit unter Abscheidung von Wasser und beim Erkalten krystallisirt Phenylbenzamid (Benzanilid) (Gerhardt). Man hat hier die Gleichung:

$$\underbrace{C_{28}H_{10}O_6}_{\text{Benzoësäure-Anhydrid}} + 2\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} = 2\underbrace{C_{26}H_{11}NO_2}_{\text{Phenylbenzamid.}} + 2HO$$

Beim Erhitzen von wasserfreier Benzoësäure mit trockenem ameisensaurem Natron sublimirt Benzoësäurehydrat, während Kohlenoxyd entweicht. Man bemerkt hierbei jedoch einen deutlichen Geruch nach Ameisensäure (Gerhardt).

Die Substitutionsproducte der Benzoësäure geben gleichfalls Anhydride, von welchen bis jetzt folgende untersucht sind:

Nitrobenzoësäure-Anhydrid, Wasserfreie Nitrobenzoësäure. Entdeckt von Gerhardt. Formel: $C_{14}H_4(NO_4)O_3$ oder vielmehr $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(NO_4)O_2\\C_{14}H_4(NO_4)O_2\end{matrix}\right\} O_2 = C_{28}H_8(NO_4)_2O_6$.

Die Darstellung der Säure gelingt leicht bei der Behandlung von (8 Thln.) nitrobenzoësaurem Natron mit (1 Thl.) Phosphoroxychlorid. Die Mischung derselben wird im Luftbade auf 150° C. erhitzt, bis der Geruch nach Nitrobenzoylchlorid verschwunden ist. Beim Behandeln des erkalteten Rückstandes mit kaltem Wasser hinterbleibt eine weisse Masse, die in kochendem Alkohol und Aether fast unlöslich ist, und schwieriger als die Nitrobenzoësäure schmilzt. Das Anhydrid verwandelt sich beim Waschen mit Wasser leicht in Nitrobenzoësäure.

Nitrobenzoësäure-Benzoësäure-Anhydrid, Wasserfreie Benzoësaure Nitrobenzoësäure. Entdeckt von Gerhardt. Formel: $C_{28}H_9(NO_4)O_6 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_4(NO_4)O_2\end{matrix}\right\} O_2$. Man erhält es durch gelin-

des Erwärmen einer Mischung von 7 Thln. trockenem nitrobenzoësaurem Natron und 5 Thln. Benzoylchlorid. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten; man erwärmt sie mit etwas Wasser, um das Chlornatrium zu entfernen, wäscht mit kohlensaurem Natron ab und löst den Rückstand in kochendem Alkohol auf. Beim Erkalten scheidet sich das Anhydrid in Krystallen aus. Es ist beständiger als die vorhergehende Verbindung.

Während in dem Benzoësäure-Anhydrid zwei gleichartige Atome in Verbindung mit 2 Aeq. Sauerstoff enthalten sind, treten in dem Nitrobenzoësäure-Benzoësäure-Anhydrid zwei verschiedenartige Radicale auf. Da die Bildung letzterer Verbindung, sowie ihre Eigenschaften denen der beiden vorhergehenden Anhydride ganz entsprechen, so müssen wir diesen drei Verbindungen analoge Formeln geben, so dass man erstere beide nicht etwa durch $C_{14}H_5O_3$ und $C_{14}H_4(NO_4)O_3$, letztere dagegen durch $C_{14}H_4(NO_4)O_3 + C_{14}H_5O_3$ darstellen darf, im Falle man durch chemische Formeln ausser der Zusammensetzung noch andere Beziehungen ausdrücken will.

Aehnliche Anhydride mit Benzoësäure, welche neben Benzoyl Radicale von anderen Säuren enthalten, kennt man in ziemlich grosser Anzahl, und wir werden dieselben hier beschreiben. Diese Anhydride erhält man entweder durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Alkalisalze anderer einbasischer Säuren, oder umgekehrt durch Behandlung benzoësaurer Alkalien mit Chloriden einbasischer Säureradicale. Sie sind meistens nicht flüchtig, sondern zerfallen beim Erhitzen in zwei einfache Anhydride; durch Wasser, oder schneller durch Basen, werden sie in zwei von einander verschiedene Säuren zerlegt.

Gerhardt[1]), sowie Chiozza[2]) und Malerba[3]) haben folgende zusammengesetzte Anhydride der Benzoësäure dargestellt.

Benzoë-Angelikasäure-Anhydrid s. Angelikasäure.

Benzoë-Valeriansäure-Anhydrid: $C_{14}H_5O_3 + C_{10}H_9O_3 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{10}H_9O_2 \end{matrix}\right\} O_2$ (Chiozza). Die Einwirkung des Benzoylchlorids auf valeriansaures Kali ist sehr heftig, so dass man kaum zu erhitzen braucht. Das Product wird mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen, und hierauf in alkoholfreiem Aether gelöst; beim Verdunsten der Lösung im Wasserbade hinterbleibt ein durchsichtiges, stark lichtbrechendes, neutral reagirendes Oel; es ist schwerer als Wasser, und gleicht im Geruch dem Valeriansäure-Anhydrid; beim Erwärmen entwickelt es scharfe, angreifende Dämpfe. Bei 260° C. etwa zerlegt es sich in Benzoësäure-Anhydrid und Baldriansäure-Anhydrid, doch muss man zur völligen Spaltung wiederholt destilliren.

Benzoë-Cuminsäure-Anhydrid, $C_{14}H_5O_3 + C_{20}H_{11}O_3 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{20}H_{11}O_2 \end{matrix}\right\} O_2$ (Chiozza und Malerba). Eine Mischung von 20 Thln. trockenem cuminsaurem Natron und 15 Thln. Benzoylchlorid erhitzt sich so, dass die ganze Masse flüssig wird; man erwärmt so lange, bis der Geruch des Chlorids verschwunden ist, und erhält beim Erkalten eine fast farblose, syrupartige Masse. Man zieht mit Wasser, indem

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., T. XXXVII, p. 285; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXVII, S. 57. — [2]) Annal. de Chim. et de Phys. [3.], T. XXXIX, p. 210. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XCI, S. 102.

Digitized by Google

nan gelinde erwärmt, das Chlornatrium aus, wäscht noch mit verdünn-
em kohlensaurem Natron und zieht den dickflüssigen Rückstand mit
ılkoholfreiem Aether aus, der beim Verdunsten das Anhydrid zurück-
ässt.

Es ist ein dickflüssiges, fast farbloses und geruchloses Oel, welches
ich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. Specifisches Gewicht 1,115
ıei 23° C. Mit der Zeit nimmt es in Berührung mit Feuchtigkeit eine
aure Reaction an. Durch wässeriges Ammoniak erhält man daraus
Cuminamid, nebst Benzamid und benzoësaurem Ammoniumoxyd.

Benzoë-Essigsäure-Anhydrid: $C_{14}H_5O_3 + C_4H_3O_3 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ (Gerhardt). Es bildet sich leicht beim Vermischen
'on Benzoylchlorid mit trockenem essigsaurem Natron, ohne dass man
ıu erwärmen braucht. Das syrupartige Product wird mit einer ver-
lünnten Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen und durch Auf-
ösen in alkoholfreiem Aether gereinigt. Es ist ein schweres neutrales
Oel, von angenehmem Geruche nach spanischem Wein. Kochendes
Wasser zerlegt es langsam in Essigsäure und Benzoësäure, kaustische
ıder selbst kohlensaure Alkalien bewirken die Zersetzung schnell.

Es fängt bei 150° C. an zu kochen, und indem das Thermometer
'asch steigt, destillirt Essigsäure-Anhydrid über; unterbricht man die
Destillation bei 280° C., so erstarrt der gebräunte Rückstand beim Er-
kalten zu Krystallen von Benzoësäure-Anhydrid.

Benzoë-Myristinsäure-Anhydrid: $C_{14}H_5O_3 + C_{28}H_{27}O_3 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ C_{28}H_{27}O_2\end{matrix}\right\}O_2$ (Chiozza und Malerba). Man erhält es durch
Erhitzen gleicher Aequivalente von myristinsaurem Kali und Benzoylchlo-
id im Oelbade, bis der Geruch verschwunden ist. Durch Ausziehen
nit kochendem Aether erhält man es in Lösung, woraus es beim Ab-
ühlen und Verdunsten in glänzenden, vor dem Trocknen durchsichti-
gen Blättchen erhalten wird. Es schmilzt bei 38° C. und erstarrt wie-
ler bei 36° C.

Benzoë-Oenanthylsäure-Anhydrid: $C_{14}H_5O_3 + C_{14}H_{13}O_3 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ C_{14}H_{13}O_2\end{matrix}\right\}O_2$ (Chiozza und Malerba). Es wird leicht durch
Einwirkung von Benzoylchlorid auf önanthylsaures Kali erhalten; es
st ein farbloses Oel von 1,043 specif. Gewicht, das dem Oenanthyl-
äure-Anhydrid im Geruch gleicht. An der Luft scheidet es bald Kry-
talle von Benzoësäurehydrat aus.

Benzoë-Pelargonsäure-Anhydrid: $C_{14}H_5O_3 + C_{18}H_{17}O_3 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ C_{18}H_{17}O_2\end{matrix}\right\}O_2$ (Chiozza). Es wird wie die vorhergehenden Ver-
bindungen dargestellt, und als ein schweres dem Pelargonsäure-Anhy-
drid ähnliches Oel erhalten. Etwas unter 0° gesteht es zu einer but-
terartigen Masse. Beim Erhitzen entwickelt es scharfe Dämpfe und zer-
fällt in höherer Temperatur in Benzoësäure-Anhydrid und Pelargon-
säure-Anhydrid, die zum Theil weitere Zersetzungen erleiden.

Benzoë-Salicylsäure: $C_{14}H_5O_3 + C_{14}H_5O_5 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ C_{14}H_5O_4\end{matrix}\right\}O_2$
oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ (C_{14}H_4O_2)''\\ H\end{matrix}\right\}O_4$ (Gerhardt). Es wird durch Einwirkung von Ben-

zoylchlorid auf salicylsaures Kali als eine zähe Masse erhalten, die sich nur schwierig reinigen lässt und von kochendem Wasser schnell in Salicylsäure und Benzoësäure zerlegt wird. In Aether ist es löslich. Im Falle die Salicylsäure eine zweibasische Säure ist, die sich wie die übrigen mehrbasichen Säuren verhält, so müsste das Product kein Anhydrid, sondern eine Doppelsäure, entsprechend der Benzoglycolsäure oder Benzomilchsäure sein. Bei der trockenen Destillation liefert es Benzophenid (benzoësaures Phenyloxyd) sowie in Kalilauge lösliche Producte.

Benzoë-Stearinsäure-Anhydrid, $C_{14}H_5O_3 + C_{36}H_{35}O_3 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{36}H_{35}O_2\end{matrix}\right\}O_2$ (Chiozza und Malerba), wird wie das Benzoë-Myristinsäure-Anhydrid dargestellt und bildet glänzende, bei 70° C. schmelzende Blättchen.

Benzoë-Zimmtsäure-Anhydrid, $C_{14}H_5O_3 + C_{18}H_7O_3 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{18}H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$ (Gerhardt), wird wie das Benzoë-Cuminsäure-Anhydrid dargestellt, dem es auch ähnlich ist. Es ist ein dickes Oel von 1,184 specif. Gewicht bei 23° C., das an feuchter Luft allmälig sauer wird. Bei der Destillation zersetzt es sich, indem ein nach Cinnamei riechendes Oel, das allmälig Krystalle von Benzoësäure-Anhydrid absetzt, sowie ein saurer, in kohlensauren Alkalien löslicher Körper übergehen. *A. S.*

Benzoësäure-Carbolsäure s. Benzophenid.

Benzoësäure-Chloroform s. Benzoylchlorid.
Zersetzung durch Phosphorchlorid.

Benzoësalpetersäure s. Nitrobenzoësäure
unter Benzoësäure, Abkömmlinge.

Benzoësaure Salze[1]).

Die Benzoësäure bildet mit den Basen meist neutrale Salze, doch kennt man auch einige saure und basische Salze. Erstere sind grösstentheils krystallisirbar, in Wasser und in Alkohol löslich. Fast alle Säuren scheiden aus ihnen die Benzoësäure ab; in alkoholischer Lösung wird das benzoësaure Kali selbst durch Kohlensäure zerlegt, indem kohlensaures Kali niederfällt. Man stellt die Salze durch Sättigen der Säure mit den freien Basen oder den kohlensauren Salzen dar, wobei die Kohlensäure ausgetrieben wird. Einige werden besser durch doppelte Zersetzung bereitet.

Bei der trockenen Destillation geben die benzoësauren Alkalien

---

[1]) Literatur: Berzelius, Poggend. Annal. Bd. XXVI, S. 480; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. III, S. 282. — Plantamour, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 349. — Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXII, S. 194. — Dumas u. Boullay, Annal. de. Chem. et de Phys. [2.] T. XXXVIII, p. ... — Dumas u. Péligot, Annal. de Chim. et de Phys. [2.] T. LVIII, p. 50. — Malaguti, Annal. de Chim. et de Phys. [2.] T. LXX, p. 374. — Deville, ebend. [3.] T. III, p. 188; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXV, S. 353. — Gerhardt, Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. XXXVII, p. 312. — Wöhler u. Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. III, S. 274. — Moberg, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 307. — Muspratt u. Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 11. — Schiff, ebend. Bd. CIV, S. 325. — Harff, Brandes' Archiv Bd. V, S. 285. — Marignac, Annal. des mines [5.] T. XII, p. 1; Jahresber. v. Kopp u. Will f. 1857, S. 332.

Digitized by Google

ınd Erdalkalien Benzol, Benzon (Benzophenon) und dem Naphtalin somere feste Kohlenwasserstoffe; die Salze mit leicht reducirbaren Metalloxyden geben ferner Benzophenid (benzoësaures Phenyloxyd). Erıitzt man ein Gemenge von benzoësaurem und ameisensaurem Kalk, o erhält man Bittermandelöl (Piria).

Mit Phosphoroxychlorid zusammengebracht, geben die benoësauren Alkalien Benzoylchlorid und phosphorsaure Salze:

$$PO_2Cl_3 + 3(KO.C_{14}H_5O_3) = 3KO.PO_5 + 3C_{14}H_5O_2Cl.$$

Das Benzoylchlorid selbst verwandelt sich mit benzoësauren Alalien in alkalisches Chlormetall und wasserfreie Benzoësäure (Benoësäure-Anhydrid):

$$\underbrace{KO.C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësaures Kali}} + \underbrace{C_{14}H_5O_2Cl}_{\text{Benzoylchlorid}} = KCl + \underbrace{2C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësäure-Anhydrid.}}$$

Auch durch Behandlung von benzoësauren Alkalien mit Phoshorperchlorid kann man entweder Benzoylchlorid oder Benzoësäureınhydrid erhalten, letzteres im Falle 6 Aeq., ersteres wenn 3 Aeq. enzoësaures Salz auf 1 Aeq. Phosphorperchlorid angewandt werden. Ian hat nämlich:

$$3(KO.C_{14}H_5O_3) + PCl_5 = 3C_{14}H_5O_2Cl + 2KCl + KO.PO_5.$$

Schwefelchlorid, SCl, hat eine ähnliche Wirkung; man erhält aerst (neben Chlorkalium, schwefelsaurem Kali und Schwefel) Benɔylchlorid und hieraus, wenn noch mehr benzoësaures Salz vorhanden ıt, Benzoësäure-Anhydrid. Man hat die Zersetzungsgleichung:

$$(KO.C_{14}H_5O_3) + 3SCl = KCl + KO.SO_3 + 2S + 2C_{14}H_5O_2Cl.$$

Benzoësaures Aethyloxyd, Benzoëäther: $C_{18}H_{10}O_4$ oder $_4H_5O.C_{14}H_5O_3 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Von Scheele entdeckt. Die enzoësäure verwandelt sich in Berührung mit Alkohol nicht leicht ı Benzoëäther und man kann eine Mischung beider wochenlang in ər Wärme stehen lassen, ohne dass sich Aether bildet (Liebig). rhitzt man Benzoësäure aber mit Alkohol in verschlossenen Gefässen ıf 100° C. so entsteht eine bedeutende Menge von Benzoëäther. uch beim Erhitzen von Benzoësäure mit Aethyläther auf 360° C. bilət sich Benzoëäther. Viel leichter bildet sich der Benzoëäther beim əlinden Erwärmen von Benzoësäure-Anhydrid mit Alkohol, oder enn man der Mischung von Benzoësäurehydrat und Alkohol eine eine Menge einer stärkeren Säure (Salzsäure, Schwefelsäure) zutzt. Benzoylchlorid verwandelt sich mit Alkohol leicht in Benzoëher und Salzsäure. Die Angaben, dass bei der trockenen Destillaən von Tolubalsam (Deville) und von Benzoëharz (Cahours) enzoëäther sich bilden soll, bedürfen noch bestimmterer Beweise.

Zur Darstellung von Benzoëäther destillirt man von einem Geenge von 4 Thln. Weingeist, 2 Thln. Benzoësäure und 1 Thl. rauıender Salzsäure zwei Drittel über. Das Destillat giesst man wieər zurück in die Retorte und destillirt abermals; es geht hierbei wenig ether über, sondern die Hauptmenge bleibt im Rückstande und lässt ch durch Zusatz von Wasser ausfällen.

Man kann auch 3 Thle. Benzoësäure in 2 Thln. 85procentigem lkohol kochend lösen, die Mischung mit Salzsäuregas sättigen und

nach längerem Erhitzen durch Zusatz von Wasser den Benzoëäther abscheiden.

Der durch Wasser abgeschiedene Benzoëäther enthält stets freie Benzoësäure beigemengt; zur Reinigung wird er mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, mit Wasser wiederholt gewaschen und über Bleioxyd rectificirt.

Der Benzoëäther ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem Geruch und stechendem Geschmack. Das specif. Gewicht beträgt 1,0556 bei 10°,5 C. (Kopp); er siedet bei 212°,9 (Kopp bei 745,5mm Bar.); seine Dampfdichte beträgt 5,406 (Dumas und Boullay). Er ist in Wasser nur sehr wenig löslich, in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar.

Der Benzoëäther wird durch Kalilauge nur sehr langsam in Benzoësäure und Alkohol übergeführt; erhitztes Kalihydrat oder besser Kali-Kalk verwandelt ihn unter Wasserstoffentwickelung (Dumas und Stass) in Benzoësäure und Essigsäure, welche beide mit dem Kali sich verbinden. Durch Ammoniak wird er bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, beim Erhitzen auf 100° C. ziemlich rasch in Benzamid verwandelt.

Chlorgas wirkt erst in einer Temperatur von 60° bis 70° C. auf Benzoëäther ein; es entweichen Salzsäure und Aethylchlorür, und der Rückstand bildet eine dicke an der Luft rauchende Masse, welche beim Erwärmen auf 190° C. ein farbloses, schwach rauchendes Destillat von erstickendem Geruch liefert, während der Rückstand sich schwärzt und bei stärkerem Erhitzen Benzoylchlorid übergehen lässt. Die bei 188° C. übergehende Flüssigkeit besitzt eine der Formel $C_{18}H_8Cl_3O_3$ entsprechende Zusammensetzung, wonach sie als Verbindung von Benzoylchlorid und zweifach-gechlortem Aethyloxyd (Acetyloxybichlorid) $C_4H_3Cl_2O$, betrachtet werden kann (Malaguti).

Destillirt man Benzoëäther über geschmolzenes Zinkchlorid, so entweicht Aethylchlorür, und es bildet sich benzoësaures Zinkoxyd, welches seinerseits in höherer Temperatur Benzoësäure und Benzol liefert.

$$\underbrace{C_{18}H_{10}O_4}_{\text{Benzoëäther}} + ZnCl = \underbrace{C_4H_5Cl}_{\text{Aethylchlorür}} + \underbrace{ZnO.C_{14}H_5O_3}_{\text{benzoësaures Zinkoxyd}}$$

Durch Salpetersäure (E. Kopp) oder durch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure (Limpricht und List) wird er in Nitrobenzoëäther verwandelt.

Phosphorchlorid wirkt nicht auf Benzoëäther ein (Cahours).

Innerlich genommen wirkt der Benzoëäther berauschend und im Harn findet sich später Hippursäure (Wöhler und Frerichs).

Benzoësaures Ammoniumoxyd, a. neutrales Salz. Es lässt sich durch Auflösen von Benzoësäure in warmer concentrirter Ammoniakflüssigkeit und Erkalten der Lösung, oder durch Abdampfen einer verdünnteren Lösung unter zeitweisem Zusatz von Ammoniak darstellen, krystallisirt rhombisch, in tafelförmigen Combinationen $0P.P.\infty\breve{P}\infty.\bar{P}\infty$ (Marignac). Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, in letzterem doch schwieriger als das Kalisalz (Berzelius). An der Luft oder beim Eindampfen der Lösung verliert es Ammoniak.

b. Saures Salz. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung des ersten Salzes schiesst es in grossen unregelmässigen Krystallen an. Es ist in Wasser und Alkohol weniger löslich als das saure Salz.

Digitized by Google

Destillirt man das trockene Salz wiederholt unter Zusatz von Ammoniak für sich, so verwandelt es sich grösstentheils in Benzonitril.

$$\underbrace{NH_4O.C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësaures Ammoniak}} = \underbrace{C_{14}H_5N}_{\text{Benzonitril}} + 4HO.$$

Diese Verwandlung findet vollständiger statt, wenn man wasserfreie Phosphorsäure beimengt. Leitet man die Dämpfe von benzoësaurem Ammoniak über dunkelrothglühenden Baryt, so erhält man, nach Laurent und Chancel, Benzonitril und einen krystallinischen Körper, nach Gerhardt dagegen Benzol und einen dem Naphtalin isomeren festen Kohlenwasserstoff.

Benzoësaures Amyloxyd, Amylbenzoëäther, $C_{10}H_{11}O.C_{14}H_5O_3$, bildet sich, nach Rieckher, bei der Destillation von benzoësaurem Kali oder Benzoësäure mit einer Mischung von 1 Thl. Amyloxydhydrat und 2 Thln. Schwefelsäure. Es ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, die bei 260°,7 (Kopp bei 745,6^{mm} Bar.) siedet. Specif. Gewicht 0,9925 bei 14°,4 (Kopp). Durch alkoholische Kalilauge wird es leicht zersetzt.

Benzoësaurer Baryt, $BaO.C_{14}H_5O_3 + 2aq.$, zarte luftbeständige Nadeln (Trommsdorff) oder grosse Tafeln, die bei 100° C. undurchsichtig werden (Plantamour) und bei 110° C. 2 Aeq. Wasser verlieren (Limpricht).

Benzoësaures Bleioxyd, $PbO.C_{14}H_5O_3 + aq.$, wird durch Fällen von benzoësaurem Kali mit essigsaurem Bleioxyd als leichtes krystallinisches Pulver erhalten; schmilzt wenig über 100° C. und verliert 1 Aeq. Wasser (Berzelius). Digerirt man dasselbe mit Bleiessig, so verwandelt es sich in ein schweres, körniges Pulver, eine Verbindung von basisch-benzoësaurem und essigsaurem Bleioxyd von der Formel $2PbO.C_{14}H_5O_3 + 2(3PbO.C_4H_3O_3)$ (Varrentrapp).

Digerirt man das neutrale Salz mit Ammoniak, oder fällt man benzoësaures Ammoniak mit Bleiessig, so erhält man ein basisches Salz, $3PbO.C_{14}H_5O_3$ (Berzelius).

Benzoësaures Eisenoxydul, $FeO.C_{14}H_5O_3$, krystallisirt in Nadeln, die an der Luft verwittern und sich gelb färben. Es ist löslich in Wasser und in Weingeist (Berzelius).

Benzoësaures Eisenoxyd, neutrales, krystallisirt aus der Auflösung des Eisenoxyds in wässeriger Benzoësäure in gelben Nadeln, welche von Wasser oder Weingeist in ein basisches Salz zersetzt werden.

Vermischt man eine Lösung von Eisenoxyd mit soviel Alkali, dass sie gelb wird, so entsteht darin auf Zusatz von benzoësaurem Alkali ein röthlich gelber Niederschlag, welcher beim Waschen mit Wasser in ein lösliches Salz und ein ungelöst zurückbleibendes eisenoxydreicheres Salz zerlegt wird.

Versetzt man eine Lösung von Eisenchlorid mit soviel Ammoniak, dass sie dunkelroth wird, und fügt hierauf benzoësaures Alkali zu, so entsteht ein voluminöser fleischfarbiger Niederschlag, welcher durch kaltes Wasser nicht verändert wird. Er enthält 25 Proc. Eisenoxyd nahezu entsprechend der Formel $2Fe_2O_3.3C_{14}H_5O_3 + 15aq.$ (Berzelius).

Benzoësaures Kadmiumoxyd: $CdO.C_{14}H_5O_3 + 2aq.$ Durch Auflösen von kohlensaurem Kadmiumoxyd in wässeriger Benzoësäure

Digitized by Google

und Verdampfen erhält man kugelige Aggregate von glänzenden nadelförmigen Krystallen. Leicht in warmem Wasser, wenig in Weingeist löslich (Schiff).

Benzoësaures Kali, a. neutrales Salz, krystallisirt schwierig aus Wasser, leichter aus der heissen weingeistigen Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln oder in Blättern, wahrscheinlich dem Ammoniaksalz isomorph. Die Lösung efflorescirt leicht. Es schmeckt scharf, etwas brennend und verliert bei 100° C. 1 Aeq. Wasser.

b. Saures Salz, $KO . C_{14}H_5O_3 + C_{14}H_6O_4$, bleibt bei der Behandlung von essigsaurem Kali mit Benzoylchlorid in der Wärme im Rückstande und krystallisirt nach dem Waschen mit kaltem Wasser, Trocknen des Ungelösten und Auflösen in viel kochendem Alkohol beim Erkalten in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich (Gerhardt).

Benzoësaurer Kalk, $CaO . C_{14}H_5O_3 + 2aq.$, krystallisirt bald in fadenförmig und büschelförmig vereinigten Nadeln, bald in Körnern (Berzelius). Die Nadeln sind, nach Schabus, wahrscheinlich rhombisch, ($\infty P : \infty P \infty = 122^0 5'$; $P \infty : \infty P \infty = 106^0 26'$). Das Salz löst sich in 29 Thln. kaltem Wasser. Beim Erhitzen schmilzt es und liefert Benzol, Benzon (Benzophenon), Naphtalin oder ähnliche Kohlenwasserstoffe und kohlensauren Kalk (Péligot, Chancel).

Benzoësaures Kupferoxyd: $CuO . C_{14}H_5O_3$. Beim Vermischen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit benzoësaurem Kali in heisser Lösung fällt das Salz als ein lockeres Haufwerk blaugrauer Nadeln nieder (Ettling). Es löst sich beim Erwärmen in verdünnter Essigsäure und krystallisirt daraus in kleinen grünen Nadeln. Es enthält kein Wasser und ist in Weingeist unlöslich. Beim Erhitzen über freiem Feuer liefert es Benzol, Benzoësäure, benzoësaures Phenyloxyd (Benzophenid s. d. Art.) und ein bei 260° C. siedendes Oel, welches beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Phenylhydrat und einen festen Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_4$) zerfällt. Der Rückstand in der Retorte enthält salicylsaures Kupferoxyd und metallisches Kupfer.

Benzoësaure Magnesia: $MgO . C_{14}H_5O_3$. Federförmige, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die an der Luft verwittern.

Benzoësaures Manganoxydul, $MnO . C_{14}H_5O_3$. Wasserhelle luftbeständige Nadeln, die sich in der Kälte in 20 Thln. Wasser lösen, leichter in der Wärme, schwer in Weingeist.

Benzoësaures Methyloxyd: $C_2H_3O . C_{14}H_5O_3$. Es soll, nach Scharling, bei der trockenen Destillation des Tolubalsams erhalten werden. Man stellt es durch Destillation von 2 Thln. Benzoësäure mit 1 Thl. Methyloxydhydrat und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure dar. Den Rückstand übergiesst man zweckmässig nochmals mit etwas Holzgeist und destillirt von Neuem. Aus dem vereinigten Destillate verdunstet man durch Erwärmen in offenen Gefässen den Holzgeist, trocknet den zurückbleibenden Aether über Chlorcalcium und rectificirt ihn über Bleioxyd, wobei man das über 198° C. Uebergehende für sich auffängt. Man kann ihn auch durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit benzoësaurem Kali darstellen.

Es ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, in Wasser unlöslich, mit Alkohol oder Aether mischbar. Es siedet bei 198°,5 C. (bei 761^{mm} Barometer) oder 199°,2 C. (Kopp bei 746,4^{mm} Bar.) specif. Gewicht 1,10 bei 17° C. (Dumas und Péligot) oder

Digitized by Google

1,0876 bei 16⁰,3 C. (Kopp). Seine Dampfdichte wurde zu 4,717 gefunden.

Lässt man die Dämpfe desselben über glühenden Kalk streichen, so erhält man unter anderen Producten Benzol.

Der Aether absorbirt Chlorgas; beim Erwärmen entweicht Salzsäure, Methylchlorür, später kommt Benzoylchlorid. Der gefärbte Rückstand enthält Benzoësäure und wahrscheinlich gechlortes benzoësaures Methyloxyd (Malaguti).

Benzoësaures Natron: $NaO . C_{14}H_5O_3 + x aq$. Spiessförmige Krystalle, die an der Luft verwittern und in Weingeist wenig löslich sind.

Benzoësaures Quecksilberoxyd: $HgO . C_{14}H_5O_3 + aq$. Weisser, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag (aus Sublimatlösung mit benzoësauren Alkalien erhalten), der nicht in kaltem, ziemlich reichlich in heissem Wasser löslich ist. Weingeist und Aether zerlegen das Salz zum Theil unter Zurücklassung eines basischen Salzes, welches auch durch Kochen von Benzoësäure mit Wasser und Quecksilberoxyd erhalten wird. Behandelt man das neutrale Salz mit Ammoniak, so verwandelt es sich in ein weisses Pulver, welches in Wasser unlöslich ist und mit Kali unter Entwickelung von Ammoniak sich gelb färbt. Es enthält 70 Proc. Quecksilberoxyd (Harff); die Formel $3HgO . C_{14}H_5O_3 + NH_3$ verlangt 71 Proc. Quecksilberoxyd.

Benzoësaures Quecksilberoxydul, $Hg_2O . C_{14}H_5O_3$, fällt beim Vermischen von Quecksilberoxydulsalzen mit benzoësauren Alkalien oder freier Benzoësäure als ein krystallinischer, voluminöser Niederschlag. Es ist in kaltem Wasser unlöslich und wird beim Kochen damit unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt. Am Lichte färbt es sich gelb. Durch Ammoniak wird es in ein schwarzes Pulver verwandelt, welches 80 Proc. Quecksilberoxydul enthält (Harff). Der Formel $3Hg_2O . C_{14}H_5O_3 + NH_3$ entsprechen 80,2 Proc. Quecksilberoxydul.

Benzoësaures Silberoxyd: $AgO . C_{14}H_5O_3$. Durch wechselseitige Zersetzung von salpetersaurem Silberoxyd und benzoësauren Alkalien erhält man es in Gestalt eines dicken, weissen Niederschlags, der sich in viel kochendem Wasser löst und beim Erkalten in langen, glänzenden Krystallblättchen wieder abscheidet. Beim Erhitzen schmilzt er unter Aufblähen und hinterlässt sehr weisses metallisches Silber. Er löst sich bei 20⁰ C. in 1,96 Thln. absolutem Alkohol (Mitscherlich).

Die Salze der Benzoësäure mit Nickeloxydul, Kobaltoxydul und Zinkoxyd sind krystallisirbar, in Wasser und Weingeist löslich, das mit Lithion unkrystallisirbar, sehr leicht löslich; die Salze mit Wismuthoxyd, Zinnoxyd und Zinnoxydul, Zirkonerde, Yttererde, Thonerde, Ceroxydul sind weisse in Wasser wenig lösliche Niederschläge. Das Thonerdesalz ist krystallinisch, in Wasser ziemlich leicht löslich.

(*Wr.*) *A. S.*

Benzoëschwefelsäure[1]) Sulfobenzoësäure, Benzoë-

[1]) Literatur: Mitscherlich, Pogg. Annal. Bd. XXXI, S. 287. Fehling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 322. Limpricht u. Uslar, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 239 u. Bd. CVI, S. 27; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 422; Chem. Centralbl. 1857, S. 488. Keferstein, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 385.

Digitized by Google

unterschwefelsäure, *Acide sulfobenzoïque.* Formel der freien Säure wahrscheinlich: $2HO . C_{14}H_4O_2 . 2SO_3$; von Mitscherlich (1834) entdeckt. Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu Benzoësäure, so entsteht unter Wärmeentwickelung eine zähe durchsichtige Masse; dieselbe entsteht auch beim Vermischen von wasserfreier Schwefelsäure mit 2 Thln. trockener Benzoësäure. Die Masse wird mit Wasser behandelt, worin Sulfobenzoësäure und Schwefelsäure sich lösen, während überschüssige Benzoësäure hinterbleibt. Man sättigt die Lösung mit kohlensaurem Baryt, engt die vom schwefelsauren Baryt filtrirte Lösung ein, und vermischt sie noch warm mit soviel Salzsäure, dass die Hälfte des gelösten Baryts sich damit vereinigen kann. Beim Erkalten scheidet sich saurer sulfobenzoësaurer Baryt in Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen sind. Um die Sulfobenzoësäure für sich darzustellen, fällt man aus der Lösung des Salzes den Baryt durch Schwefelsäure genau aus, und dampft die filtrirte Lösung so weit ab, dass sie zuletzt, ohne zu sieden, eine Temperatur von 150° C. annimmt. Beim Erkalten erstarrt sie krystallinisch, zerfliesst jedoch in feuchter Luft und krystallisirt wieder in trockener Luft. Aus Chlorbarium fällt sie sauren sulfobenzoësauren Baryt; durch Kochen mit Salpetersäure wird sie nicht zersetzt.

Die Sulfobenzoësäure enthält die Elemente von Benzoësäure und wasserfreier Schwefelsäure, so dass ihre Entstehung sich sehr einfach erklärt, aber während die Benzoësäure nur 1 Aeq. basisches Wasser enthält, sind in der Sulfobenzoësäure 2 Aeq. durch Metalloxyde vertretbares Wasser enthalten, so dass letztere nicht mehr das Radical Benzoyl enthalten kann. Man hat sehr verschiedene rationelle Formeln für diese Säure vorgeschlagen, um die Beziehungen der Säure zu ihren Componenten darzustellen. Fehling betrachtete die Säure als aus Unterschwefelsäure, S_2O_5 und $C_{14}H_4O_3$, in gepaarter Verbindung, bestehend; Berzelius nimmt $C_{14}H_4O_2$ mit $2SO_3$ gepaart darin an; nach Limpricht und Uslar lässt sich die Constitution der Säure durch das Schema $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(S_2O_4)O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ versinnlichen, man könnte in ihr endlich die Radicale SO_2 und $C_{14}H_4(SO_2)O_2$ annehmen, worin letzteres als ein substituirtes Benzoyl anzusehen wäre. Die Formel der Säure wäre hiernach:

$$2HO\left\{\begin{matrix}SO_2 . O\\C_{14}H_4(SO_2)O_2 . O\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}SO_2 . C_{14}H_4(SO_2)O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Die Verwandlungen der Sulfobenzoësäure sind hauptsächlich von Limpricht und Uslar untersucht worden; durch Kochen mit Säuren oder Alkalien erleidet sie keine Veränderungen; beim Schmelzen mit Kalihydrat geht der Schwefel theils in Schwefelsäure theils in schweflige Säure über.

Durch eine Mischung von 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Salpetersäure wird die Sulfobenzoësäure in Nitrosulfobenzoësäure verwandelt.

Nitrobenzoëschwefelsäure, Nitrosulfobenzoësäure:

$C_{14}H_5(NO_4)S_2O_{10} = 2HO . C_{14}(H_3NO_4)O_2 . S_2O_6$ od. $\left.\begin{matrix}C_{14}H_3(NO_4)S_2O_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ (Limpricht und Uslar). Man trägt Benzoëschwefelsäure (oder auch Sulfobenzaminsäure) in die kalte Salpeterschwefelsäure, lässt einige Zeit stehen, verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und

Digitized by Google

erhält beim Eindampfen erst Krystalle von salpetersaurem Baryt, später den nitrosulfobenzoësauren Baryt in gelben Warzen. Durch Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und starkes Einengen der Lösung erhält man die Säure nach einiger Zeit in gut ausgebildeten Krystallen.

Nitrobenzoëschwefelsaurer Baryt. a) neutraler, $2 BaO . C_{14}(H_3NO_4)O_2 . S_2O_6 + 6 aq.$, oder $\left. \begin{matrix} C_{14}H_3(NO_4)S_2O_6 \\ Ba_2 \end{matrix} \right\} O_4 + 6 aq.$ oder $+ 3 aq.$, wird in warzenförmigen, meist gelblich gefärbten Krystalldrusen erhalten, und ist leicht löslich.

b) Saurer: $BaO . HO . C_{14}(H_3NO_4)O_2 . S_2O_6 + 4 aq.$, oder $\left. \begin{matrix} C_{14}H_3(NO_4)S_2O_6 \\ H . Ba \end{matrix} \right\} O_4 + 4 aq.$ Kleine wasserhelle, concentrisch vereinigte, prismatische Krystalle.

Nitrobenzoëschwefelsaures Silberoxyd, durch Kochen der Säure mit Silberoxyd dargestellt, krystallisirt in kleinen Warzen, ist leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist.

Durch Reduction erhält man aus der vorhergehenden Säure die

Amidosulfobenzoësäure: $C_{14}H_5(NH_2)S_2O_{10}$ (Limpricht und Uslar). Digerirt man Nitrosulfobenzoësäure anhaltend mit wässerigem Schwefelammonium, dampft hierauf ein, übersättigt mit Salzsäure und filtrirt, so scheidet sich die Amidosulfobenzoësäure beim Stehen in Krystallen ab. Es sind concentrisch vereinigte weisse Nadeln, leicht in heissem Wasser, weniger in Weingeist, kaum in Aether löslich, von saurer Reaction. Sie verkohlen beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. In Ammoniak löst die Säure sich leicht; die Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, beim Kochen sich schwärzenden Niederschlag. Die Amidosulfobenzoësäure vereinigt sich, wie es scheint, nicht mit Säuren, wenigstens nicht mit Salzsäure.

Durch Phosphorperchlorid erleidet die Benzoëschwefelsäure verschiedene Verwandlungen. Wendet man hierbei auf 1 At. Sulfobenzoësäure 2 At. Phosphorperchlorid an, so erhält man, wie gewöhnlich, Sulfobenzoylchlorid nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}H_6S_2O_{10}}_{\text{Sulfobenzoësäure}} + 2 PCl_5 = \underbrace{C_{14}H_4S_2O_6Cl_2}_{\text{Sulfobenzoylchlorid}} + 2 PCl_3O_2 + 2 HCl.$$

Nimmt man dagegen nur halb soviel Phosphorperchlorid, so erhält man eine von dem Sulfobenzoylchlorid verschiedene Verbindung, welche man ihrer Zusammensetzung zufolge Chlorwasserstoffsulfobenzoësäure nennen könnte, man hat in letzterem Falle die Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}H_6S_2O_{10}}_{\text{Sulfobenzoësäure}} + PCl_5 = \underbrace{C_{14}H_5S_2O_8Cl}_{\text{Chlorwasserstoff-Sulfobenzoësäure}} + PCl_3O_2 + HCl.$$

Wir werden nun diese beiden Producte näher beschreiben.

Sulfobenzoylchlorid: $C_{14}H_4S_2O_6Cl_2 = \left. \begin{matrix} C_{14}H_4(SO_2)O_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} Cl_2$, erhält man, nach Limpricht und Uslar, durch Vermischen von 1 Thl. bei 100° C. getrockneter Sulfobenzoësäure mit 2 Thln. Phosphorperchlorid, wobei in der Kälte keine Einwirkung bemerkt wird, bei gelindem Erwärmen aber eine sehr heftig werdende Reaction stattfindet. Nachdem durch Erhitzen auf 170° C. das meiste Phosphoroxychlorid abdestillirt ist, vermischt man den Rückstand mit Wasser, wodurch der

Digitized by Google

Rest des Phosphoroxychlorids zerstört wird, und trocknet das zurückbleibende Sulfobenzoylchlorid mit Fliesspapier.

Der so dargestellte Körper ist eine gelbbraun gefärbte, dickflüssige, ölartige Flüssigkeit von schwachem, unangenehmem Geruch, die im Wasser untersinkt und sehr langsam davon zersetzt wird. Kochendes Wasser löst das Chlorür schneller unter Bildung von Salzsäure und Sulfobenzoësäure; beim Erhitzen auf 300° C. zersetzt es sich unter starkem Aufschäumen und Abscheidung einer kohleartigen Masse, wobei Chlorbenzoylchlorid (s. unter Benzoylchlorid) überdestillirt.

In Alkohol löst es sich unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von sulfobenzoësaurem Aethyloxyd. Wasserfreier Aether scheint es ohne Zersetzung zu lösen. Die fixen Alkalien zersetzen es in Chlormetall und sulfobenzoësaures Salz. Gasförmiges Ammoniak ist fast ohne Wirkung, ebenso trockenes kohlensaures Ammoniak. Dagegen wird es von wässerigem Ammoniak unter Wärmeentwickelung in Salmiak und Sulfobenzamid zersetzt. Dieses entsteht auch neben anderen Producten beim Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Chlorids. Anilin erwärmt sich mit Sulfobenzoylchlorid unter Bildung von Sulfobenzanilid und salzsaurem Anilin. Mit Ammoniak gesättigter Weingeist löst das Sulfobenzoylchlorid unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von Aethersulfobenzoësäure und Salzsäure. Die angeführten Producte werden sämmtlich durch Behandlung mit Kalihydrat wieder in Sulfobenzoësäure (und Alkohol oder Ammoniak, Anilin) zurückgeführt; man hat somit Grund in ihnen dasselbe Radical anzunehmen wie in der Sulfobenzoësäure, und wir wollen sie daher im Anschluss an diese beschreiben.

Chlorwasserstoff-Sulfobenzoësäure: $C_{14}H_5S_2O_8Cl = C_{14}H_4S_2O_8 + HCl$. Bringt man zu 1 At. Sulfobenzoësäure 1 At. Phosphorperchlorid (gleiche Gewichtstheile) und erhitzt soweit, dass der grösste Theil des Phosphoroxychlorids abdestillirt, so erhält man auf Zusatz von Wasser zu dem Rückstande ein weisses krystallinisches Pulver. Dasselbe entsteht aus dem Sulfobenzoylchlorid, wenn man es mit Wasser mehrere Wochen in Berührung lässt. Man hat hierbei die Gleichung:

$$C_{14}H_4S_2O_6Cl_2 + 2HO = C_{14}H_5S_2O_8Cl + HCl.$$

In Aether ist es löslich und lässt sich daraus umkrystallisiren. Alkohol, sowie kochendes Wasser zersetzen es allmälig; kaltes Wasser löst es nicht. Es schmilzt sehr leicht und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Kochendes Wasser, sowie Alkalien verwandeln es in Sulfobenzoësäure. Diese Verbindung entspricht der Chlorwasserstoff-Schwefelsäure, $S_2O_6 + HCl$, von Williamson.

Sulfobenzamid: $C_{14}H_8N_2S_2O_6 = N_2\left\{\begin{matrix}C_{14}H_4(SO_2)_2O_2 \\ H_4\end{matrix}\right.$. Es bildet sich leicht beim Vermischen von Sulfobenzoylchorid mit concentrirtem wässerigen Ammoniak: man fügt letzteres so lange zu dem Chlorid, als man noch eine stattfindende Erwärmung wahrnimmt, lässt erkalten und wäscht den Niederschlag mit wenig Wasser ab. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle erhält man es rein, entweder in wasserfreien Krystallen, wenn man den Niederschlag trocknet und in absolutem Alkohol auflöst, oder in wasserhaltigen Krystallen (auch Gemengen beider) bei Anwendung von wasserhaltigem Weingeist.

Das wasserfreie Sulfobenzamid bildet kleine glasglänzende Krystalle, das wasserhaltige kleine Nadeln, die bei 100° C. 2 Aeq. Wasser verlieren. Bei 170° C. schmilzt die trockene Verbindung und erstarrt beim Erkalten glasartig; zwischen 270° und 290° C. fängt sie an sich zu zersetzen. In der Wärme ist das Sulfobenzamid sowohl in Wasser als auch in Weingeist leicht löslich, in der Kälte aber in Weingeist schwierig, in Wasser fast nicht löslich.

Das Sulfobenzamid verwandelt sich beim Erwärmen mit Kalilauge in Sulfobenzaminsäure unter Entwickelung von Ammoniak:

$$\underbrace{C_{14}H_8N_2S_2O_6}_{\text{Sulfobenzamid}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_7NS_2O_8}_{\text{Sulfobenzaminsäure}} + NH_3.$$

Sulfobenzaminsäure: $C_{14}H_7NS_2O_8 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_6NS_2O_6\\H\end{matrix}\right\}O_2$ (Limpricht und Uslar). Ausser der oben angegebenen Bildungsweise entsteht die Sulfobenzaminsäure auch aus dem Sulfobenzaminsäureäther (den man aus Sulfobenzoëäther durch Behandlung mit Ammoniak darstellen kann) durch Erwärmen mit Kalilauge auf 100° C.

Zur Darstellung der Säure wird Sulfobenzamid, mit concentrirter Kalilauge zu einem Brei angerührt, mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt, bis man eine klare Lösung erhalten hat, die nach dem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure übersättigt wird. Man erhält hierbei die Säure als einen voluminösen Niederschlag, der aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird. Die Sulfobenzaminsäure scheidet sich beim Erkalten der kochend gesättigten Lösung in Schuppen ab, ähnlich wie chlorsaures Kali. Sie ist kaum in kaltem Wasser löslich, mehr in Aether, leicht in Weingeist. Sie schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech erst über 200°C., und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch; stärker erhitzt, verflüchtigt sie sich in weissen Dämpfen, die nicht zum Husten reizen, und brennt zuletzt mit hellleuchtender Flamme.

Von den Verwandlungen der Sulfobenzaminsäure sind folgende genauer untersucht worden.

1) Durch Wärme. Hält man die Sulfobenzaminsäure längere Zeit geschmolzen, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer braunen Masse, die in Wasser sehr leicht löslich, selbst zerfliesslich ist. Die Lösung in Wasser giebt beim Verdunsten Sulfobenzoësäure und auf Zusatz von Basen sulfobenzoësaure Salze. Limpricht und Uslar vermuthen daher, dass die Sulfobenzaminsäure beim Erhitzen in Ammoniak und Sulfobenzoësäure-Anhydrid zerfalle, und dass letzteres der braune Rückstand sei. Erhitzt man den braunen Rückstand mit Phosphorperchlorid, so erhält man im Rückstand ein Chlorid (welches mit Ammoniak Sulfobenzamid giebt, also wahrscheinlich Sulfobenzoylchlorid ist) und ein Destillat, welches, mit kochendem Wasser zersetzt, Chlorbenzoësäure und Sulfobenzoësäure liefert. Wird dieses Destillat durch kaltes Wasser von Phosphoroxychlorid befreit und hierauf mit Ammoniak übergossen, so erhält man Krystalle von der Zusammensetzung $C_{14}H_6N_2S_2O_4$.

Durch Phosphorperchlorid. Erhitzt man 1 Aeq. Sulfobenzaminsäure mit $1^1/_2$ Aeq. Phosphorperchlorid auf 150° bis 200° C. so lange noch Phosphoroxychlorid übergeht, so erhält man als Rückstand eine

bernsteingelbe ölartige Flüssigkeit, welche sich nicht unzersetzt destilliren lässt. Sie zerfällt, mit Wasser übergossen, sehr bald und unter starker Wärmeentwickelung in Salzsäure und Sulfobenzaminsäure, und liefert mit wässerigem Ammoniak Sulfobenzamid. Diesen Reactionen zufolge betrachten sie Limpricht und Uslar als das Chlorür der Sulfobenzaminsäure, von der theoretischen Formel $C_{14}H_6NS_2O_6 . Cl$.

Bei der Destillation der Mischung von Sulfobenzaminsäure mit Phosphorperchlorid entsteht neben Phosphoroxychlorid in vorwiegender Menge Chlorbenzonitril (gechlortes Cyanphenyl), $C_{14}H_4ClN$, in geringerer Menge Chlorbenzoylchlorid und das Chlorid einer leichtlöslichen Säure, welche mit Sulfobenzaminsäure isomer zu sein scheint.

Dasselbe Chlorid scheint auch beim Erhitzen einer Mischung gleicher Aequivalente von Sulfobenzaminsäure und Phosphorperchlorid zu entstehen; nachdem hierbei das Phosphoroxychlorid abdestillirt ist, kann man aus dem gelben blasigen Retorteninhalt das Chlorid mit Aether ausziehen, wobei amorphe Sulfobenzaminsäure ungelöst zurückbleibt. Die Aetherlösung hinterlässt beim Verdunsten das Chlorid als zähe terpentinartige Masse, die beim Kochen mit Wasser eine leicht lösliche, in kleinen Nadeln krystallisirte Säure liefert, deren Zusammensetzung für sich und als Bleisalz der Sulfobenzaminsäure nahe gefunden wurde.

Amorphe Sulfobenzaminsäure. Die Sulfobenzaminsäure verwandelt sich zum Theil in eine amorphe, ihr isomere Substanz, wenn sie mit 1 Aeq. Phosphorperchlorid erhitzt wird. Durch Ausziehen mit Aether und heissem Weingeist entfernt man die übrigen Producte und erhält die amorphe Säure im Rückstand in Gestalt kleiner Kügelchen. In Wasser, Weingeist und Aether ist sie selbst bei anhaltendem Kochen unlöslich; sie verwandelt sich jedoch in gewöhnliche Sulfobenzaminsäure, wenn sie mit Wasser auf 170° bis 180° C. erhitzt wird.

Sie löst sich in kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen und wird durch Zusatz von Säuren wieder amorph, als schleimiger Niederschlag gefällt. Die Salze derselben liessen sich nicht krystallisirt erhalten.

Sulfobenzaminsaure Salze. Von diesen sind folgenze dargestellt:

Sulfobenzaminsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{14}H_6NS_2O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6NS_2O_6\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Man erhält es entweder durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Sulfobenzaminsäure, oder durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl. In ersterem Falle verdampft man die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung zur Trockne, pulvert den Rückstand, wäscht ihn mit verdünnter Sodalösung, hierauf mit Wasser ab, und krystallisirt endlich aus kochendem Alkohol. Nach der zweiten Methode erhitzt man das getrocknete und gepulverte Silbersalz mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren einige Zeit auf 100° C., kocht hierauf mit Weingeist aus und verdunstet zur Krystallisation. Man kann den Sulfobenzaminsäure-Aether endlich auch direct aus dem Sulfobenzoylchlorid durch gleichzeitige Einwirkung von Alkohol und Ammoniak darstellen. Man löst es zu diesem Zweck in rohem Aether, sättigt mit Ammoniakgas, erwärmt im Wasserbad und verdunstet die klar abgegossene ätherische Lösung. Auch durch Vermischen von Sulfobenzoylchlorid mit absolutem Alkohol, Verdunsten der Lösung und Behandlen des Rückstandes mit weingeistigem Ammoniak erhält man neben Salmiak und äthersulfobenzoësaurem Ammoniak Krystalle von Sulfobenzaminsäure-Aether.

Digitized by Google

Diese krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln (nach Keferstein's Messung monoklinometrische Krystalle mit dem Axenverhältniss 1:2:4 und den Formen $\infty P \cdot \infty P \infty \cdot o P \cdot - P$), schmilzt beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt und erstarrt wieder krystallinisch; bei stärkerem Erhitzen entwickelt er weisse Dämpfe und verbrennt mit hellleuchtender Flamme. Er löst sich leicht in warmem Weingeist oder Aether, etwas weniger in kochendem Wasser; in der Kälte löst er sich ohne Ammoniakentwickelung in concentrirter Kalilauge, beim Erwärmen auf 100° C. entsteht Alkohol und sulfobenzaminsaures Kali, bei stärkerem Erhitzen entweicht auch Ammoniak. Er löst kein Quecksilberoxyd und nur wenig Silberoxyd.

Sulfobenzaminsaures Ammoniumoxyd hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung der Säure in Ammoniak in blätterigen Krystallen.

Sulfobenzaminsaurer Baryt, $BaO . C_{14} H_6 N S_2 O_7 + 4$ aq. oder $\left.\begin{matrix} C_{14} H_6 N S_2 O_6 \\ Ba \end{matrix}\right\} O_2 + 4$ aq., wird als wavellitartige, weiche Krystallmasse, aus der weit eingedampften neutralen Lösung erhalten; verliert bei 110° C. 4 Aeq. Wasser.

Sulfobenzaminsaures Silberoxyd, $AgO . C_{14} H_6 N S_2 O_7 + 2$ aq. oder $\left.\begin{matrix} C_{14} H_6 N S_2 O_6 \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2 + 2$ aq., wird aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd in feinen, seideglänzenden Nadeln erhalten. Lässt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren und schwärzt sich auch nicht im Licht.

Die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes verhält sich gegen Metallsalze in folgender Weise:

Einfach-essigsaures Bleioxyd giebt einen weissen, aus kochendem Wasser in kleinen Nadeln krystallisirenden Niederschlag, Eisenoxydulsalz einen weissen Niederschlag, Eisenchlorid einen fleischfarbigen, Kupferoxydlösung einen aus kleinen Nadeln bestehenden, in Ammoniak löslichen Niederschlag, Quecksilberoxydullösung einen weissen, beim Kochen sich schwärzenden Niederschlag, Sublimat einen krystallinischen, aus heissem Wasser in Blättchen anschiessenden Niederschlag; Zinklösung wurde nicht gefällt.

---

2) Das Sulfobenzamid erleidet durch Phosphorperchlorid eine ähnliche Zersetzung wie das Sulfophenylamid. Erst beim Erwärmen der Mischung auf 100° C. beginnt die Einwirkung, und unter heftigem Aufschäumen erhält man einen gelben Syrup, der beim Erkalten zähe wird. Das Product das Sulfobenzamidylchlorür ist nicht unzersetzt flüchtig, lässt sich also nicht leicht rein erhalten. Limpricht und Uslar vermuthen seiner Bildung und Zersetzung zufolge, dass es die Formel $C_{14} H_6 N_2 S_2 O_4 . H Cl$ habe, wonach die Gleichung:

$$\underbrace{C_{14} H_8 N_2 S_2 O_6}_{\text{Sulfobenzamid}} + P Cl_5 = \underbrace{C_{14} H_6 N_2 S_2 O_4 . H Cl}_{\text{Sulfobenzamidylchlorür}} + P Cl_3 O_2 + H Cl$$

die Bildung der neuen Verbindung ausdrückte.

Ebensowohl könnte man jedoch auch die Formel $C_{14} H_6 N_2 S_2 O_2 . Cl_2$ wählen, in welchem Falle 2 Aeq. Phosphorperchlorid einwirken würden.

Bei der Destillation gehen Phosphoroxychlorid und Chlorbenzonitril (gechlortes Cyanphenyl) $C_{14} H_4 Cl N$ über, während nur wenig verkohlter Rückstand bleibt.

Digitized by Google

Durch Behandlung mit Wasser, wässerigem Ammoniak oder Alkohol wird das Sulfobenzamidylchlorür zersetzt; in Wasser löst es sich nach einigen Augenblicken auf, bald aber scheiden sich Krystalle ab, deren Menge durch Abdampfen sich vermehrt. Dieselben Krystalle erhält man durch wässeriges Ammoniak. Die Lösung des Chlorürs in absolutem Alkohol hinterlässt beim Verdunsten ein gelbes Harz, welches durch Behandlung mit Wasser dieselben Krystalle liefert. Diese Krystalle schmelzen bei 145° C. und erstarren wieder krystallinisch. Sie lösen sich in kochendem Weingeist, sowie in Kali; beim Erwärmen letzterer Lösung auf 100° C. entweicht Ammoniak und es entsteht Sulfobenzaminsäure.

Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel $C_{14}H_6N_2S_2O_4$, wonach dieselben sich durch einen Mindergehalt von $2HO$ von dem Sulfobenzamid unterscheiden. Ihre Entstehung aus dem Sulfobenzamidylchlorür geschieht, je nach der Annahme der Formel desselben, entweder bloss durch Austreten von HCl oder unter gleichzeitiger Aufnahme von 2 Aeq. Wasser.

---

3) Durch Anilin entsteht Sulfobenzanilid (Phenylsulfobenzamid): $C_{38}H_{16}N_2S_2O_6 = N_2 \left\{ \begin{array}{l} C_{14}H_4(SO_2)_2O_2 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{array} \right.$ Die beim Mischen von Sulfobenzoylchlorid mit Anilin entstehende feste Masse wird mit kaltem Wasser gewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist in kleinen weissen Krystallen erhalten. Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen, löst sich leicht in heissem Weingeist und Aether, schwer in heissem Wasser; von Kalilauge wird es in der Kälte nicht verändert, beim Erwärmen damit wird Anilin frei.

---

4) Durch Alkohol. Aethersulfobenzoësäure: $HO.C_{18}H_9S_2O_9 = \left. \begin{array}{r} C_{14}H_4(SO_2)_2O_2 \\ (C_4H_5)\,H \end{array} \right\} O_4$. Das beim Auflösen von Sulfobenzoylchlorid in weingeistigem Ammoniak entstandene Ammoniaksalz wird mit Platinchlorid versetzt, und die von dem niederfallenden Platinsalmiak abfiltrirte Flüssigkeit zur Entfernung des überschüssigen Platins mit Schwefelwasserstoff behandelt und endlich im Wasserbade verdunstet. Die Aethersulfobenzoësäure hinterbleibt als gelblich gefärbter Syrup, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Reiner erhält man die Säure durch Zerlegung des äthersulfobenzoësauren Baryts mit der genau ausreichenden Menge von verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen im Wasserbade, wobei die Säure, wie es scheint, krystallinisch erstarrt.

Die Salze der Aethersulfobenzoësäure sind leicht löslich, so dass das Ammoniaksalz mit Metalllösungen keinen Niederschlag giebt. Ueberschüssiges Kalk- oder Barythydrat zerlegt die Salze beim Erwärmen in Sulfobenzoësäure und Alkohol.

Aethersulfobenzoësaures Ammoniumoxyd, $NH_4O.C_{18}H_9S_2O_9$, entsteht direct aus dem Chorür beim Auflösen desselben in weingeistigem Ammoniak, wird aber besser aus dem sulfobenzoësauren Aethyloxyd durch Auflösen in Weingeist und Einleiten von Ammoniakgas erhalten. Beim Verdunsten krystallisirt das Salz in grossen, wasserhellen vierseitigen Tafeln mit deutlichem Blätterdurchgang (nach Kefersteins Messung triklinometrische Krystalle, mit dem Axenverhält-

Digitized by Google

niss 1,166 : 1,633 : 1 und den Flächen 0P . ∞$\bar{P}$∞ . ∞$\breve{P}$∞ . ∞P . $\bar{P}$∞). In Wasser und Weingeist ist es sehr leicht löslich, wenig in Aether. Es schmilzt bei etwa 185° C. und erstarrt beim Erkalten unter 150° C. glasartig. Beim Erhitzen auf 250° C. findet starkes Aufschäumen ohne Schwärzung statt, über 300° C. aber entweichen Wasser, Benzonitril, Benzoësäure, und schweflige Säure unter Hinterlassung von stark aufgeblähter Kohle.

Aethersulfobenzoësaurer Baryt: $BaO.C_{18}H_9S_2O_9 + x\,aq$. Zur Darstellung dieses Salzes versetzt man die Lösung der aus dem Ammoniaksalz bereiteteten Säure mit kohlensaurem Baryt und dampft ein. Nach längerer Zeit entstehen in der concentrirten Lösung kleine durchsichtige, deutlich ausgebildete rhombische Tafeln, die beim Stehen über Schwefelsäure unter Verlust von Krystallwasser zerfallen.

Aethersulfobenzoësaures Natron, $NaO.C_{18}H_9S_2O_9 + 2\,aq.$, lässt sich darstellen durch Sättigen der freien Säure, oder auch aus dem Ammoniaksalz durch Verdunsten der mit überschüssigem kohlensauren Natron versetzten Lösung bei sehr gelinder Wärme (am besten über Schwefelsäure) und Auskochen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, worauf beim Verdampfen das Salz in milchweissen, warzenförmig vereinigten Nadeln sich abscheidet. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, bei 100° C. verliert es 2 Aeq. Wasser.

Aethersulfobenzoësaures Silberoxyd, $AgC.C_{18}H_9S_2O_9$, wird durch doppelte Zersetzung mit schwefelsaurem Silberoxyd aus dem Barytsalz beim Eindampfen des Filtrates in wasserhellen, concentrisch vereinigten kleinen Nadeln erhalten. *A. S.*

Benzoëschwefelsaure Salze, Sulfobenzoësaure Salze. Sie wurden hauptsächlich von Mitscherlich und Fehling untersucht. Die neutralen Salze enthalten 2 Aeq. Basis, die sauren nur 1 Aeq., letztere sind in der Regel schwieriger löslich.

Benzoëschwefelsaures Aethyloxyd, Sulfobenzoëäther: $2\,C_4H_5O.C_{14}H_4S_2O_8$. Der Aether der Sulfobenzoësäure wurde von Limpricht und Uslar durch Zersetzung des Sulfobenzoylchlorids mit absolutem Alkohol erhalten; beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt ein brauner schwach ätherisch riechender, syrupartiger Rückstand, der in Wasser in jedem Verhältniss löslich ist, und beim Erwärmen damit in Sulfobenzoësäure und Alkohol zerfällt. Es ist nicht destillirbar, sondern zersetzt sich beim Erhitzen unter Aufblähen und hinterlässt viel Kohle.

Benzoëschwefelsaurer Baryt, neutraler, $2\,BaO.C_{14}H_4S_2O_8$, wird durch Kochen der Lösung des sauren Salzes mit kohlensaurem Baryt und Abdampfen in undeutlichen Krystallen erhalten. Er ist sehr leicht in Wasser löslich. Er verträgt eine sehr hohe Temperatur ohne verändert zu werden, selbst die Siedhitze des Oels.

Das saure Barytsalz, $BaO.HO.C_{14}H_4S_2O_8 + 3\,aq.$, krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen des monoklinometrischen Systems (gewöhnlich Combination von 0P, ∞P, ∞P∞; mit den Winkeln 0P : ∞P = 98° 6′ ∞P : ∞P = 82° 21′, Fehling). Die Krystalle verlieren bei 200° C. 9,13 Proc. Krystallwasser (3 Aeq.). Sie lösen sich in 20 Thln. Wasser von 20° C. und reagiren sauer (Mitscherlich).

Benzoëschwefelsaures Bleioxyd, $2\,PbO.C_{14}H_4S_2O_8 + 4\,aq.$, durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Bleioxyd wird es in Lösung erhalten, und scheidet sich beim Abkühlen in sternförmig gruppirten

feinen Nadeln ab, wobei concentrirte Lösungen fast ganz erstarren; es verliert das Krystallwasser bei 200° C. völlig (Fehling).

Benzoëschwefelsaures Kali; das neutrale Salz bildet schöne, zerfliessliche Krystalle; das saure Salz, durch Zersetzen des sauren Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali dargestellt, bildet schöne, verwitternde Krystalle.

Benzoëschwefelsaures Silberoxyd, $2 AgO . C_{14}H_4S_2O_8 + 2$ aq. krystallisirt im Vacuum in kleinen gelblichen Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind und beim Trocknen 2 Aeq. Wasser verlieren (Fehling).

Nach Mitscherlich lassen sich die sauren Salze von Magnesia, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Kobaltoxydul und Kupferoxyd in schönen Krystallen erhalten.

A. S.

Benzoglycolsäure[1]). Zersetzungsproduct der Hippursäure. Endeckt von Strecker. Formel der freien Säure: $HO . C_{18}H_7O_7$.

Die Benzoglycolsäure ist ein Verwandlungsproduct der Hippursäure, lässt sich aber voraussichtlich auch durch Erhitzen von Benzoësäure mit Glycolsäure darstellen.

Zur Darstellung der Benzoglycolsäure vertheilt man feinzerriebene Hippursäure in concentrirter Salpetersäure, bringt den dünnen Brei in ein hohes Cylinderglas und leitet einen Strom von Stickstoffoxydgas durch. Das Stickstoffoxydgas wird hierbei völlig absorbirt, die Hippursäure löst sich allmälig auf, während Stickstoffgas unter Aufschäumen entweicht. Die völlig klare Lösung wird nach einiger Zeit durch die Abscheidung von Benzoglycolsäure getrübt, doch fährt man mit dem Einleiten von Stickoxydgas fort bis die Flüssigkeit eine grünliche Färbung angenommen hat, worauf man viel Wasser zumischt und die Flüssigkeit erkalten lässt. Die in reichlicher Menge abgeschiedene Säure wird auf einem doppelten Filter gesammelt und mit kaltem Wasser abgewaschen (Socoloff und Strecker). Die rohe Säure wird in Kalksalz verwandelt, welches durch Umkrystallisiren und Pressen gereinigt wird. Die Bildung giebt die Gleichung an:

$$C_{18}H_9NO_6 + NO_3 = C_{18}H_8O_8 + 2N + HO.$$

Man kann auch die Hippursäure in Kali auflösen und in die verdünnte Lösung, welche einen grossen Ueberschuss an Kali enthält, einen Strom von Chlorgas einleiten, wobei gleichfalls Stickstoffgas entweicht. Nach Beendigung der Gasentwickelung neutralisirt man vorsichtig mit Salzsäure, engt die Lösung ein und übersättigt sie mit Salzsäure, wobei sie zu einem krystallinischen Brei erstarrt. Zur Reinigung löst man die Säure in Aether und dampft die Lösung über einer Wasserschicht vorsichtig ab (Gössmann).

Die rohe Benzoglycolsäure ist meist gelblich gefärbt und oft mit Benzoësäure vermengt. Zu ihrer Reinigung verwandelt man sie durch Zufügen von dünner Kalkmilch in Kalksalz, das man durch Erwärmen gelöst erhält; man filtrirt und lässt erkalten, wodurch das Kalksalz krystallinisch erhalten wird. Es wird durch Abwaschen mit wenig Wasser und Auspressen völlig farblos erhalten. Um beigemengte Benzoësäure abzuscheiden, sättigt man die Säure nur theilweise mit

---

[1]) Literatur: Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 54. — Socoloff u. Strecker, ebend. Bd. LXXX, S. 18. — Gössmann, ebend. Bd. XC, S. 181 u. Bd. XCI, S. 359.

Kalkmilch, wobei die stärkere Benzoglycolsäure sich zuerst mit Kalk vereinigt, und entfernt die im freien Zustande gebliebene Benzoësäure durch Schütteln mit Aether. Aus dem rein dargestellten Kalksalz wird die Benzoglycolsäure durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden.

Die Benzoglycolsäure krystallisirt aus Alkohol in grossen, farblosen Prismen (mit den Kantenwinkeln 37° 40′ und 142° 20′), welche als dünne Tafeln gewöhnlich sich darstellen. Aus wässerigen Salzlösungen durch Säuren abgeschieden, erscheint sie als weisses krystallinisches Pulver. Sie schmilzt leicht beim Erhitzen über 100° C. und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Beim stärkeren Erhitzen giebt sie zum Husten reizende Dämpfe aus und hinterlässt einen geringen kohligen Rückstand.

Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem, worin sie, bevor sie sich löst, schmilzt. Alkohol und Aether lösen sie reichlich.

Die Benzoglycolsäure zerfällt schon beim Kochen mit Wasser langsam in Benzoësäure und Glycolsäure:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Benzoglycolsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_4H_4O_6}_{\text{Glycolsäure.}}$$

Leichter zersetzt sie sich auf diese Art bei Gegenwart stärkerer Mineralsäuren, namentlich verdünnter Schwefelsäure. Dagegen hindern Basen die Spaltung vollkommen, so dass benzoglycolsaure Salze ohne Zersetzung zur Trockne verdampft werden können.

Socoloff und Strecker halten es für wahrscheinlich, dass man die Säure durch Erhitzen von Glycolsäure und Benzoësäure wird darstellen können, ähnlich wie die homologe Benzomilchsäure. Ihrer Zersetzung zufolge lässt sie sich als gepaarte Verbindung von Benzoësäure und Glycolsäure ansehen; man kann annehmen, dass in dem Radical der Glycolsäure 1 Aeq. Wasserstoff durch Benzoyl $C_{14}H_5O_2$, oder dass in dem Radical der Benzoësäure 1 Aeq. Wasserstoff durch Glycolyl, $C_4H_3O_4$, vertreten sei; man hat hiernach die Schemata:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_2(C_{14}H_5O_2)O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_{14}H_4(C_4H_3O_4)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$$

Im Falle die Glycolsäure als eine zweibasische Säure sich erweisen sollte, so könnte man die Formel der Säure ähnlich wie die saurer Aetherarten schreiben; es wäre nämlich:

$$\text{Glycolsäure} \quad \left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \qquad \text{Benzoglycolsäure} \quad \left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \,.\, H \end{matrix}\right\} O_4.$$

A. S.

Benzoglycolsaure Salze. Sie sind meistens krystallisirbar, von neutraler Reaction, und schwachem eigenthümlichem Geschmack. Die Mehrzahl löst sich in Wasser, viele auch in Weingeist.

Benzoglycolsaures Ammoniumoxyd. Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Ammoniak oder durch Zersetzung des Kalksalzes mit kohlensaurem Ammoniak bereitet, krystallisirt es; die Lösung verliert jedoch beim Abdampfen Ammoniak.

Benzoglycolsaurer Baryt, $BaO \,.\, C_{18}H_7O_7 + 2\,aq.$, krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln; verliert bei 100° C. 2 Aeq. Wasser.

Benzoglycolsaures Bleioxyd, a. neutrales, $PbO \,.\, C_{18}H_7O_7$, wird erhalten, wenn man den durch essigsaures Bleioxyd in einer Lö-

sung des Kalksalzes erhaltenen Niederschlag (ein Gemenge verschiedener Bleisalze) mit kaltem Wasser auszieht und die Lösung freiwillig verdunstet. Kleine zarte, sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei 100° C. theilweise schmelzen und sich zersetzen.

b. Anderthalbfach-basisches Salz, $3PbO.2(C_{18}H_7O_7) + 3$ aq., krystallisirt bei der Darstellung des vorigen Salzes in dichten halbkugelförmigen Massen. Es schmilzt vollständig bei 100 C., auch nachdem es die 3 Aeq. Krystallwasser verloren hat.

c. Sechsfach-basisches Salz, $6PbO.C_{18}H_7O_7 + 2$ aq., wird durch Fällen des Kalksalzes mit Bleiessig nicht ganz rein erhalten; vertheilt man den Niederschlag in kaltem Wasser und filtrirt, so scheiden sich nach einigen Tagen sternförmige Krystalle von obiger Zusammensetzung ab.

Benzoglycolsaures Eisenoxyd, $2Fe_2O_3.3(C_{18}H_7O_7)$, wird durch doppelte Zersetzung als voluminöser unkrystallinischer, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag von fleischrother Farbe erhalten.

Benzoglycolsaures Kali wird wie das Ammoniaksalz dargestellt, aber nur schwer in undeutlichen Krystallen erhalten, da es in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich ist.

Benzoglycolsaurer Kalk, $CaO.C_{18}H_7O_7 +$ aq. Feine wavellitartig gruppirte, seidenglänzende Nadeln, welche bei 100° C. kein Wasser verlieren, bei 120° C. aber 1 Aeq. Er löst sich bei 11° C. in 42,3 Thln., dagegen in 7,54 Thln. kochendem Wasser. Er besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, übersättigte Lösungen zu bilden, so dass die erkaltete Lösung oft erst nach mehreren Tagen ganz erstarrt.

Benzoglycolsaurer Kalk mit Chlorcalcium. Versetzt man eine concentrirte Lösung des vorhergehenden Salzes mit Chlorcalcium und verdampft zur Syrupsconsistenz, so scheidet sich beim Erkalten das Doppelsalz in (quadratischen oder rhombischen) Octaëdern aus. Diese sind luftbeständig, werden aber durch Wasser oder Alkohol in die beiden einfachen Salze zerlegt.

Benzoglycolsaures Kupferoxyd, $CuO.C_{18}H_7O_7 + x$ aq. Durch doppelte Zersetzung des Kalksalzes mit salpetersaurem Kupferoxyd dargestellt, krystallisirt es beim Erkalten in schön blauen rhombischen Tafeln. Die Krystalle werden bei 100° C. unter Verlust von Wasser grün. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in warmem.

Benzoglycolsaure Magnesia krystallisirt in feinen sehr voluminösen Nadeln. Sie lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol.

Benzoglycolsaures Natron, $NaO.C_{18}H_7O_7 + 6$ aq., krystallisirt beim Erkalten der heissgesättigten Lösung in ziemlich grossen rhombischen Tafeln, die bei 100° C. unter Verlust des Krystallwassers undurchsichtig werden.

Benzoglycolsaures Silberoxyd, $AgO.C_{18}H_7O_7$. Es fällt beim Vermischen des Kalksalzes mit Silberlösung als käsiger Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten in feinen, weissen Krystallen wieder abscheidet. In feuchtem Zustande schwärzt es sich leicht am Licht; trocken verändert es sich nicht bei 100° C.

Benzoglycolsaures Zinkoxyd, $ZnO.C_{18}H_7O_7 + 4$ aq. Farblose lange, dünne Nadeln, die sich sternförmig gruppiren.

Eine kalt gesättigte Lösung von benzoglycolsaurem Kalk giebt mit Kobaltoxydul-, Kupferoxyd-, Nickeloxydul- und Zinkoxyd-Lö-

Digitized by Google

sungen keinen Niederschlag; mit Kadmiumoxydlösung versetzt, scheiden sich feine sternförmig gruppirte Nadeln aus; mit Eisenoxydullösung entsteht unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft schnell ein rostfarbener Niederschlag. *A. S.*

Benzohelicin nennt Piria[1]) das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Populin, ein Glukosid von Benzoësäure und Salicylwasserstoff (s. 1ste Aufl. Bd. VI, S. 624). Seine Formel ist $C_{40}H_{20}O_{16}$.

Zur Darstellung des Benzohelicins übergiesst man 1 Thl. Populin mit 10 bis 12 Thln. Salpetersäure von 1,30 specif. Gewicht, die Flüssigkeit wird sogleich gelb, das Populin löst sich, und nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung des krystallinischen Benzohelicins; beim Verdünnen der sauren Mutterlauge mit Wasser scheidet sich noch mehr davon aus. Durch Auflösen in siedendem Wasser wird es umkrystallisirt; beim Filtriren der heissen Lösung krystallisiren die ersten Tropfen beim Erkalten rasch, und von den entstandenen Krystallen aus pflanzt sich die Krystallisation fort. Wird das Filtrat erwärmt, um das krystallisirte Benzohelicin zu lösen, so gesteht die Flüssigkeit beim langsamen Erkalten zu einer gallertartigen Masse.

Das Benzohelicin entsteht aus dem Populin ($C_{40}H_{22}O_{16}$) durch Entziehung von Wasserstoff. Es enthält die Elemente von Benzoësäure, Salicylwasserstoff und Glukose minus Wasser:

$$\underbrace{C_{40}H_{20}O_{16}}_{\text{Benzohelicin}} + 4\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Salicylwasserstoff}} + C_{12}H_{12}O_{12},$$

und verhält sich daher zum Populin (Benzosalicin) wie das Helicin (s. d. 1ste Aufl. Bd. III, S. 844) zum Salicin. Es lässt sich auch durch Kochen mit Wasser und Magnesia unter Entziehung von Benzoësäure in Helicin umwandeln:

$$\underbrace{C_{40}H_{20}O_{16}}_{\text{Benzohelicin}} + MgO\,.\,HO = \underbrace{MgO\,.\,C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoës. Magnesia}} + \underbrace{C_{26}H_{16}O_{14}}_{\text{Helicin.}}$$

Mit Salzsäure gekocht, wird das Benzohelicin zersetzt, es zeigt sich der Geruch nach Salicylwasserstoff, und beim Erkalten scheidet sich Benzoësäure ab. Concentrirte Schwefelsäure löst es langsam; die gelbe Lösung ist geruchlos, riecht aber nach dem Verdünnen mit Wasser nach Salicylwasserstoff. Aetzende Alkalien zersetzen das Benzohelicin erst beim Kochen; die so erhaltene goldgelbe Lösung scheidet nach dem Neutralisiren mit Säure Salicylwasserstoff und Benzoësäure ab, während Traubenzucker in der Lösung bleibt. Synaptase bewirkt die Zersetzung von Benzohelicin nicht. *Fe.*

Benzoilinwasserstoff nannte Laurent ein bei Behandlung von Azobenzoilinwasserstoff mit Chlorwasserstoff erhaltenes Product; später erkannte er nun den Azobenzoilinwasserstoff als einen basischen Körper, den er Amarin nannte; der Benzoilinwasserstoff ergab sich als chlorwasserstoffsaures Amarin (s. d. Art. unter **Benzoylwasserstoff, Abkömmlinge**).

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXIV, p. 278; T. XLIV, p. 366; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 245; Bd. XCVI, S. 375; Pharm. Centralbl. 1852 S. 161; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 661; 1855, S. 690.

Benzoïn [1]), Bittermandelölcamphor. Formel: $C_{28}H_{12}O_4$. Zuerst von Stange beschrieben, seine Bildung aus Bittermandelöl zuerst von Robiquet und Boutron-Chalard beobachtet. Es ist mit benzoësaurem Benzyläther isomer, mit Benzoylwasserstoff polymer.

Das Bittermandelöl verwandelt sich leicht in Benzoïn, wenn es mit Cyankalium in Berührung kommt; es bildet sich daher stets, sobald rohes Bittermandelöl mit Kali versetzt wird; blausäurefreies Bittermandelöl wird dabei nicht verändert. Als Nebenproduct entsteht das Benzoïn gewöhnlich, wenn Bittermandelöl durch Behandlung mit einer Mischung von Kalk und Eisenchlorür von Blausäure befreit wird. Nachdem der reine Benzoylwasserstoff durch Destillation entfernt ist, löst man den Rückstand in der Retorte in verdünnter Salzsäure, wobei Benzoïn sich abscheidet.

Zur Darstellung des Benzoïns aus blausäurehaltigem Bittermandelöl vermischt man dasselbe mit seinem gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von Kalihydrat in Alkohol, wobei meist nach wenigen Minuten die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Krystallen zu einer Masse gesteht. Man presst die Krystalle ab und reinigt sie durch wiederholte Krystallisationen aus Weingeist (Zinin).

Aus reinem Benzoylwasserstoff erhält man es leicht durch Vermischen mit einer verdünnten Lösung von Cyankalium in Weingeist.

Da das rohe Bittermandelöl nicht stets gleich viel und gleich reines Benzoïn liefert (was von dem Alter und dem Blausäuregehalt desselben abhängt), so räth Zinin, erst eine Prüfung mit einer Probe desselben anzustellen und sich zu versichern, dass es durch Zusatz von alkoholischer Kalilauge schnell zu einer krystallinischen Masse gesteht. Findet die Bildung von Krystallen nicht bald statt, so soll man das Bittermandelöl erst ganz von Blausäure befreien und den reinen Benzoylwasserstoff mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium behandeln.

Die Wirkung des Cyankaliums auf den Benzoylwasserstoff ist noch nicht erklärt; man erhält fast die ganze Menge des Bittermandelöls in Benzoïn verwandelt wieder.

Das Benzoïn bildet durchsichtige, farblose, sehr glänzende, geruch- und geschmacklose Prismen; es schmilzt bei 120° C. und erstarrt wieder grossstrahlig krystallinisch. In höherer Temperatur destillirt es unverändert über; es ist leicht entzündlich und verbrennt mit russender Flamme.

In kaltem Wasser ist es unlöslich; kochendes Wasser löst es in geringer Menge und scheidet es beim Erkalten, selbst wenn ein unreines gelb gefärbtes Präparat angewandt wurde, in farblosen kleinen Nadeln ab. Von heissem Alkohol wird es leichter gelöst als von kaltem.

Leitet man es dampfförmig durch eine zum Rothglühen erhitzte Röhre, so verwandelt es sich wieder in Bittermandelöl.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter violetter Färbung; beim Erhitzen schwärzt sich die Lösung. Beim Schmelzen im Chlorgas verwandelt es sich in Benzil unter Entwickelung von Chlor-

[1]) Zinin, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIII, S. 186. Ebendas. Bd. CIV, S. 116; Petersb. Akadem. Bull. Bd. XV, S. 281. — Stange, Repertor. d. Pharm. B. VIX, S. 329. — Robiquet u. Boutron-Chalard Annal. de Chim. et de Phys. [2.] T. XLIV, p. 352. — Liebig u. Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. III., S. 276.

Digitized by Google

wasserstoffgas. Dieselbe Verwandlung findet beim Erhitzen mit Salpetersäure statt. Brom greift es unter Bildung von Bromwasserstoffsäure lebhaft an. In kaustischer Kalilauge ist es unlöslich; schmelzendes Kalihydrat verwandelt es unter Entwickelung von Wasserstoffgas in benzoësaures Kali:

$$\underbrace{C_{28}H_{12}O_4}_{\text{Benzoïn}} + 2(KO.HO) = \underbrace{2(KO.C_{14}H_5O_3)}_{\text{Benzoësaures Kali}} + 4H.$$

Beim Auflösen in alkoholischer Kalilauge färbt es sich violett und verwandelt sich beim Kochen unter Entwickelung von Wasserstoffgas in benzilsaures Kali:

$$\underbrace{C_{28}H_{12}O_4}_{\text{Benzoïn}} + KO.HO = \underbrace{KO.C_{28}H_{11}O_5}_{\text{Benzilsaures Kali}} + 2H.$$

Mit Ammoniak bildet das Benzoïn mehrere Amidverbindungen, von welchen das Benzoïnamid und das Benzoïnam (S. 866 u. 867) genauer bekannt sind.

Phosphorperchlorid greift das Benzoïn heftig an, wobei Phosphoroxychlorid und andere schwierig rein zu erhaltende Producte entstehen (Cahours).

Zwischen den Chloriden der organischen Säureradicale und dem Benzoïn findet leicht die Verwandlung statt, dass ein Theil des Wasserstoffs des Benzoïns durch ein organisches Säureradical ersetzt wird, indem gleichzeitig Chlorwasserstoff entsteht. Zinin hat hierdurch folgende Verbindungen erhalten.

Acetyl-Benzoïn: $C_{32}H_{14}O_6 = \left.\begin{matrix}C_{28}H_{11}O_4\\C_4\ H_3\ O_2\end{matrix}\right\}$. Zinin. Uebergiesst man 4 Thle. Benzoïn mit 3 Thln. Acetoxylchlorid, so löst es sich beim Erwärmen auf 40° bis 50° C. unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas auf; erst nachdem die völlige Lösung stattgefunden hat, erwärmt man im Wasserbade auf 100° C., solange noch Dämpfe entweichen. Beim Erkalten erstarrt die Masse langsam zu Krystallen, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether reinigt.

Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man grosse rhombische Prismen und sechsseitige Tafeln, aus der heissen alkoholischen Lösung glänzende, dünne Krystalle. In Wasser ist es unlöslich. Es schmilzt unter 100° C. und erstarrt beim Erkalten oft amorph. Kalilauge, verdünnnte Schwefelsäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung, alkoholische Kalilösung giebt beim Erwärmen ein Gemenge von benzilsaurem und essigsaurem Kali. Starke Salpetersäure liefert ein Gemenge zweier Nitroproducte in Form einer fast farblosen, terpentinartigen, in Wasser unlöslichen Masse, die in Alkohol und besonders in Aether leicht löslich ist und beim Erkalten der alkoholischen Lösung Krystalle absetzt.

Benzoyl-Benzoïn: $C_{42}H_{16}O_6 = \left.\begin{matrix}C_{28}H_{11}O_4\\C_{14}H_5\ O_2\end{matrix}\right\}$. Zinin. Uebergiesst man Benzoïn mit Benzoylchlorid, so beginnt beim Erwärmen auf 70° C. die Einwirkung, wobei das Benzoïn schmilzt und Chlorwasserstoffgas unter Aufbrausen entweicht. Man erwärmt bis zum Siedepunkt des Benzoylchlorids und erhält hierdurch eine schwach gelblich gefärbte, ölartige Flüssigkeit, die allmälig in warzenförmigen Krystallen erstarrt. Zur Reinigung des Productes giesst man dasselbe in flüssigem

Digitized by Google

Zustande in 75procentigen Alkohol und schüttelt, wobei das Benzoyl-Benzoïn als krystallinisches Pulver sich abscheidet, und auf dem Filter gesammelt und mit Weingeist abgewaschen werden kann.

Es ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, löst sich in 6 Thln. kochendem 80procentigen Weingeist, woraus es beim Erkalten sich fast vollständig in dünnen farblosen Nadeln abscheidet. In Aether löst es sich reichlich, besonders beim Erwärmen, und beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt es daraus in grossen glänzenden rhombischen Prismen. Es schmilzt bei 125° C. und erstarrt wieder amorph, wird aber allmälig krystallinisch. Es löst sich leicht in Benzoylchlorid und wird beim Erhitzen damit auf 150° C. nicht verändert. Kalte Kalilauge greift es nicht an; weingeistige Kalilösung löst es mit violetter Farbe und verwandelt es beim Kochen in ein Gemenge von benzilsaurem und benzoësaurem Kali. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure sind ohne Einwirkung; concentrirte Schwefelsäure zerstört es; Chlor wirkt selbst auf dasselbe in geschmolzenem Zustand nicht ein.

Concentrirte Salpetersäure (von 1,51 specif. Gewicht) löst es unter Wärmeentwickelung auf; bei Anwendung von wenig Säure scheidet das Benzoyl-Benzoïn sich grösstentheils unverändert ab; nimmt man aber auf 1 Thl. Benzoyl-Benzoïn 1½ Thle. Salpetersäure oder noch mehr, und giesst die schwach gelbgefärbte Lösung in kaltes Wasser, so scheidet sich eine harzartige Masse aus, die ein Gemenge zweier Nitroverbindungen ist, die sich durch Aether trennen lassen. Der Aether löst einen Theil auf und hinterlässt denselben beim Verdunsten als dickes, in Alkohol schwierig lösliches Oel, während ein anderer Theil von dem Aether ungelöst als krystallinisches Pulver hinterbleibt. Dies ist das Nitrobenzoyl-Benzoïn. Seine Formel ist $C_{42}H_{15}(NO_4)O_6$ (Zinin). Den vom Aether ungelöst zurückgelassenen krystallinischen Rückstand löst man in 12 Thln. kochenden Alkohols und erhält ihn beim Erkalten fast vollständig wieder in Gestalt weisser glänzender Schuppen, die aus treppenförmig zusammengewachsenen rhombischen Tafeln bestehen. Das Nitrobenzoyl-Benzoïn schmilzt bei etwa 137° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer krümlig krystallinischen Masse, oft auch erst amorph. In Wasser ist es unlöslich, in kalter Salpetersäure unveränderlich und beim schwachen Erwärmen darin in grosser Menge löslich. Beim Kochen aber entsteht ein neuer, in Aether leicht löslicher, in Alkohol schwer löslicher Körper, der sich pulverförmig abscheidet.

Es ist nicht untersucht worden, ob die Benzoyl- oder die Benzoïn-Gruppe in der Verbindung die Elemente von Untersalpetersäure aufgenommen hat.

A. S.

Benzoinam [1]. Verwandlungsproduct des Benzoïns mit Ammoniak, entdeckt von Laurent.

Formel: $C_{56}H_{24}N_2O_2$ (Laurent). Die Bildung desselben erklärt sich nach der Gleichung:

$$2\underbrace{C_{28}H_{12}O_4}_{\text{Benzoïn}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{56}H_{24}N_2O_2}_{\text{Benzoïnam}} + 6HO.$$

Man erhält es gemengt mit Benzoïnamid und anderen nicht genau bekannten Körpern, deren Trennung sehr schwierig ist, wenn man ein

[1] Laurent, Compt. rend. par Laur. et Gerhardt, 1845. p. 37.

Digitized by Google

Gemenge von Alkohol, Ammoniak und Benzoïn in einer verschlossenen Flasche einige Monate lang stehen lässt.

Es bildet weisse, mikroskopische Nadeln, ist geruchlos, in Wasser unlöslich; Aether und Steinöl lösen es in sehr kleiner Menge auf. Beim Erkalten der kochenden Lösungen scheidet sich das Benzoïnam in sehr voluminösen Nadeln ab, die die Flüssigkeit erfüllen. Eine Mischung von Alkohol und Salzsäure löst es beim Kochen in reichlicher Menge auf; auf Zusatz von Wasser fällt ein Theil Benzoïnam nieder, der Rest erst auf Zusatz von Ammoniak.

Es schmilzt beim Erhitzen und krystallisirt beim Erkalten zum Theil.

Kali ist ohne Wirkung auf Benzoïnam, concentrirte Schwefelsäure löst es beim gelinden Erwärmen unter röthlicher Färbung; Zusatz von Wasser scheidet orangenfarbige Flocken ab. *A. S.*

Benzoïnamid[1]), von Laurent entdeckt. Formel: $C_{84}H_{36}N_4 = 2\,C_{42}H_{18}N_2$ (Laurent). Der Formel zufolge ist es dem Hydrobenzamid isomer oder polymer. Es entsteht aus Benzoïn durch Behandlung mit wässerigem Ammoniak, und man kann sich hiernach die Bildung desselben durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$3\,\underbrace{C_{28}H_{12}O_4}_{\text{Benzoïn}} + 4\,NH_3 = \underbrace{C_{84}H_{36}N_4}_{\text{Benzoïnamid}} + 12\,HO.$$

Laurent erhielt es aus einem Gemenge von Benzoïn mit wässerigem Ammoniak, welches einige Monate stehen gelassen wurde. Nachdem das Ammoniak abfiltrirt war, wurde der Rückstand erst mit Alkohol gekocht, um unverändertes Benzoïn zu entfernen und hierauf in einer grossen Menge kochenden Aethers gelöst, woraus das Benzoïnamid beim Erkalten sich abschied. Es ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches unter dem Mikroskop sehr feine Krystallnadeln zeigt. In Wasser ist es unlöslich, sehr wenig in Alkohol und Aether löslich. Es schmilzt beim Erhitzen und erstarrt zu einer strahligen Masse; es ist ohne Zersetzung flüchtig. Die Analyse Laurent's stimmt, nach dem richtigeren Atomgewicht des Kohlenstoffs ($C = 6$) berechnet, nicht gut mit der Formel überein, und zeigt so geringe Verschiedenheit von der Zusammensetzung des Benzoïnams, dass man versucht ist, beide Körper, deren Eigenschaften auch sehr ähnlich sind, für identisch zu halten. Laurent's Analyse vergleicht sich in folgender Weise mit der berechneten Zusammensetzung.

Berechnet.				Gefunden.
C_{84}	84,56	C_{56}	83,15	83,45
H_{36}	6,04	H_{24}	5,90	5,55
N_4	9,40	N_2	6,90	8,94
		O_2	4,05	

A. S.

Benzol[2]), Benzin, Phenylwasserstoff, *Benzine*, *Hydrure de phenyle*, *phène*, *Bicarburet of Hydrogen*. Entdeckt von Faraday. Formel: $C_{12}H_6 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}$. Das Benzol entsteht bei vielen Zersetzungen orga-

---

[1]) Laurent (1837), Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVI. p. 189.

[2]) Literatur: Faraday, Phil. Transact. 1825. 440; Pogg. Annal. Bd. V. S. 306. — Mitscherlich, Pogg. Annal. Bd. XXIX, S. 231; Annal. d. Chem. u.

Digitized by Google

nischer Körper, besonders in der Hitze. Einfache Verwandlungen, in welchen Benzol auftritt, sind folgende. Bei der Destillation von Benzoësäure mit überschüssigem Kalkhydrat (Mitscherlich) oder beim Leiten der Dämpfe von Benzoësäure über glühendes Eisen (Darcet). Man hat hier die Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + 2\,CaO = \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol}} + 2\,(CaO.\,CO_2).$$

Die Destillation von Phtalsäure über Aetzkalk giebt ebenfalls Benzol (Marignac):

$$\underbrace{C_{16}H_6O_8}_{\text{Pthalsäure}} + 4CaO = \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol}} + 4\,(CaO.\,CO_2).$$

Ferner erhält man es bei der Destillation der Insolinsäure über Aetzbaryt, wobei ein verkohlter Rückstand bleibt (Hofmann). Man hat hier die Gleichung:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Insolinsäure}} = \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol}} + 2HO + 3CO_2 + 3\,C.$$

Auch bei der trockenen Destillation der Chinasäure entsteht Benzol (Wöhler), ebenso wenn man Fette durch glühende Röhren leitet (Faraday), oder bei der trockenen Destillation der Steinkohlen und findet sich daher in dem flüchtigeren Theil des Steinkohlentheers (Hofmann, Mansfield); ferner wenn man Bergamottöldampf durch glühende, mit Kalk gefüllte Röhren leitet (Ohme); selbst wenn Essigsäure oder Alkohol dampfförmig durch glühende Röhren geleitet werden, tritt etwas Benzol auf (Berthelot). Es findet sich im Erdöl von Burmah, dem sogenannten Rangoon-Theer (Warren de la Rue u. Müller).

Zur Darstellung von reinem Benzol wendet man entweder Benzoësäure an, oder man gewinnt es aus dem leichten Steinkohlentheeröl.

Pharm. Bd. IX, S. 39; Bd. XXXI, S. 625; Bd. XXXV. S. 370; Bd. XXXII, S. 224. — Darcet, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVI, p. 99. — Péligot, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVI, p. 59. — Mansfield, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, p. 162. — Warren de la Rue u. Müller, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 300. — Church, Phil. Magaz. [4.] XIII, 415; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 111. — Bacchetti, Cimento III, p. 414. — Laurent, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIII, p. 27; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIII, S. 68. Compt. rend de l'Acad. T. XXXI, p. 588. — Deville, Annal. de chim. et de phys. [3.] III, 278. — Muspratt u. Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 214. — — Gerhardt u. Chancel, Compt. rend. de l'Acad. XXXV, p. 690. — Gerhardt u. Chiozza, Compt. rend. T. XXXVIII, p. 86; Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. LXXXVII, S. 297; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 144; Pharm. Centralbl. 1853. 673; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVI, p. 129. — Church u Perkin, Chem. Soc. Qu. J. T. IX, p. 1; Pharm. Centralbl. 1856, S. 604; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 218. — Gericke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 207; Pharm. Centralbl. 1856. 957; Journ. f. prakt. Chem. LXX, 424. — Zinin, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 93; Bd. LVII, S. 177; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 328. — Laurent u. Gerhardt, Compt. rend. des trav. 1849, p. 417; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, p. 70. — Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 125. — Noble, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 253. — Hilkenkamp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 86; Journ. f. prakt. Chem. LXVI, S. 344; Pharm. Centralbl. 1855, S. 619. — Lassaigne, Revue scientif. T. V, p. 360. — Kopp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 369. — Mendius, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 64. — Duppa, Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. CIII, S. 346. — Couper, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LII, p. 309; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 225. — Gerhardt, Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. LIII, p. 303.

Digitized by Google

Man mischt in einer Retorte Benzoësäure mit der dreifachen Menge gelöschten Kalk, destillirt bei allmälig steigender Hitze und rectificirt das auf dem übergegangenen Wasser schwimmende Oel nach dem Schütteln mit etwas Kali. Man erhält hierbei aus 3 Thln. Benzoësäure 1 Thl. Benzol. (Mitscherlich.)

Die Gewinnung eines reinen Präparates aus dem leichten Steinkohlentheeröl ist ziemlich umständlich, und die im Handel unter dem Namen »Benzol« oder »Benzin« vorkommende Flüssigkeit enthält häufig nur wenig Benzol, dagegen viel Toluol und andere Kohlenwasserstoffe. Nach Mansfield behandelt man das leichte Steinkohlentheeröl zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, um alle basischen Bestandtheile auszuziehen, und nach dem Schütteln mit Wasser entfernt man durch Schütteln mit Kalilauge beigemengte Säuren. Das Oel wird hierauf einer fractionirten Destillation unterworfen und der bei 80° — 90° C. übergehende Antheil auf — 12° C. erkaltet, wobei das Benzol krystallisirt und durch Auspressen von den flüssigen Beimengungen befreit wird.

Zweckmässiger verfährt man, nach Mansfield, in folgender Weise. Man destillirt das gereinigte Steinkohlentheeröl aus einer Metallblase, und leitet die Dämpfe zuerst durch ein mit kochendem Wasser umgebenes Schlangenrohr, worin die weniger flüchtigen Dämpfe sich condensiren und in die Blase zurückfliessen, während der flüchtigere Theil weiter geführt und in einem Kühlrohr verdichtet wird. Das Destillat wird in demselben Apparate nochmals rectificirt, wobei man Sorge trägt, das Wasser um das erste Schlangenrohr nicht über 80° C. zu erwärmen und die Destillation zu unterbrechen, sobald der Inhalt der Blase über 90° C. erwärmt ist. Das hierbei erhaltene Destillat schüttelt man mit $^1/_4$ Volumen concentrirter Schwefelsäure (wobei man zweckmässig vorher erst mit $^1/_{10}$ Volumen concentrirter Salpetersäure schüttelt) und rectificirt es. Endlich wird das Destillat noch durch Erkalten auf — 10° C. krystallisirt und von den flüssigen Beimengungen durch Auspressen befreit.

Das Benzol ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose dünnflüssige Flüssigkeit, deren specif. Gewicht bei 15,5° C. = 0,85 (Faraday, Mitscherlich) bei 0° = 0,8991 (Kopp) beträgt. In der Kälte erstarrt es entweder in farrenkrautähnlich vereinigten Blättern oder ähnlich wie Campher. Bei — 18° C. ist es hart, spröde und pulverisirbar, von 0,956 specif. Gewicht; es schmilzt bei 5°,5 C., wobei sein Volumen sich um $^1/_8$ vermehrt und gesteht wieder bei 0°. Es siedet bei 80,4° C. (nach Kopp bei 0,76 M. Bar.), womit Mansfield's Angabe 80° — 81° C. übereinstimmt, während Mitscherlich früher den Siedepunkt 86° C. angegeben hatte. Die Dichtigkeit des Dampfes wurde zu 2,752 gefunden (berechnet 2,704 bei einer Condensation auf 4 Vol.). Das Benzol besitzt einen angenehmen Geruch; sein Dampf wirkt anästesirend, bringt aber zugleich Krämpfe hervor. In grösseren Dosen (10 Grm. bei Kaninchen) wirkt es tödtlich (Bacchetti). In Wasser ist es unlöslich, theilt ihm jedoch Geruch mit, in Weingeist, Holzgeist, Aceton und Aether sehr leicht löslich. Es löst etwas Schwefel, Phosphor und Jod, in der Wärme mehr als in der Kälte; es löst leicht fette und ätherische Oele, Campher, Wachs, Cautschuk und Gutta-Percha, wenig Gummilack, Copal, Anime und Gummigut; ziemlich leicht löst es Chinin, wenig Morphin und Strychnin, aber kein Cinchonin (Mansfield). Es löst schon bei gewöhnlicher Temperatur Pikrinsäure; aus einer siedend gesättigten Lösung

Digitized by Google

scheidet sich beim Erkalten die Verbindung $C_{12}H_6 + C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$ in glänzenden hellgelben Krystallen ab (Fritzsche). Das unreine, aus Steinkohlentheer im Grossen erhaltene Benzol wird für sich, zuweilen gemengt mit Aether, als Fleckwasser angewendet.

Das Benzol lässt sich über Kalium, Kalihydrat, Phosphorperchlorid, und zum Theil über concentrirte Schwefelsäure ohne Veränderung destilliren. Angezündet brennt es mit leuchtender russender Flamme. Ein Gemenge von 1 Vol. Benzol und 2 Vol. Spiritus (von 85 Procent Alkohol) giebt beim Verbrennen in Lampen ein schönes Licht; bei grösserem Benzolgehalt russt die Lampe. Man hat vorgeschlagen, gewöhnliches Leuchtgas vor dem Anzünden mit Benzolgas zu mengen, indem man das Gas zuerst durch Benzol leitet, wozu verschiedene Apparate vorgeschlagen sind [1]); die Leuchtkraft soll hiebei in einem starken Verhältniss wachsen, während der Verbrauch an Benzol und die Kosten nicht bedeutend sind.

Leitet man Benzoldampf durch eine rothglühende Röhre, so entsteht unter Abscheidung von Kohle ein gasförmiger Kohlenwasserstoff.

Durch Chlor wird das Benzol nur im Sonnenlicht angegriffen und in Chlorwasserstoff-Chlorbenzol (s. unten) verwandelt; ähnlich verhält sich Brom. Jod hat selbst im Sonnenlichte keine Einwirkung.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Benzol in Nitrobenzol; verdünnte Salpetersäure bewirkt bei anhaltendem Kochen dieselbe Verwandlung.

Auf diese Verwandlung gründet sich die von Hofmann angegebene Nachweisung des Benzols in Gemengen (s. unten bei Nitrobenzol).

Rauchende Schwefelsäure verwandelt das Benzol in Sulfobenzid und Sulfophenylsäure; concentrirte Schwefelsäure löst Benzol unter Bildung des letzten Products allein (Gerhardt). Nach Mitscherlich und Mansfield ist concentrirte Schwefelsäure ohne Wirkung auf Benzol. Wässerige Chromsäure, sowie Chlorkohlenoxydgas im Sonnenlichte, verändern das Benzol nicht.

Als nähere Bestandtheile des Benzols werden Phenyl, $C_{12}H_5$, und Wasserstoff angesehen, so dass seine rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}$ geschrieben wird.

Parabenzol nennt Church einen von ihm aus leichtem Steinkohlentheeröl gewonnenen Kohlenwasserstoff, welcher mit dem Benzol gleiche Zusammensetzung besitzt, aber constant bei 97,5° C. siedet, bei — 20° C. noch nicht fest wird und auch im Geruch von Benzol verschieden ist. Durch Behandlung mit Salpetersäure und einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure giebt es mit dem Nitrobenzol und Dinitrobenzol identische Producte; mit rauchender Schwefelsäure eine der Sulfophenylsäure isomere, hinsichtlich der Eigenschaften der Salze aber etwas abweichende Säure; Kupfersalz und Barytsalz der Säure liessen sich nicht in Krystallen erhalten und waren in Wasser leicht löslich.

Abkömmlinge des Benzols.

Durch die Einwirkung des Broms und Chlors, der Salpetersäure oder Schwefelsäure entstehen aus dem Benzol Abkömmlinge, welche zum Theil dem Mutterstoff näher stehen, so dass man noch dasselbe

[1]) S. Lacarriere's Apparat: Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 208.

Digitized by Google

ladical Phenyl in ihnen annehmen kann, theils von demselben sich nehr entfernen und neue Radicale enthalten. Indem der Wasserstoff usserhalb des Phenyls durch Br, Cl, NO_4 oder SO_2 ersetzt wird, erhält nan eine erste Reihe von Abkömmlingen, welche wieder weitere Derivate liefern können; durch Substitution von Wasserstoff in dem Phenyl durch Br, Cl, NO_4 erhält man eine weitere Reihe von Producten, in velchen man entweder secundäre, durch Substitution abgeleitete Radiale annehmen kann, oder neue, wasserstoffärmere Radicale, z. B. $C_{12}H_4$, $C_{12}H_3$. Erstere Betrachtungsweise, welche der gewöhnlichen entprechender ist, möchte wohl gegenwärtig den Vorzug verdienen. Wir verden die Abkömmlinge des Benzols nebst ihren weiteren Derivaten n Zusammenhange anführen.

Brombenzol.

Durch Einwirkung von Brom auf Benzol entstehen verschiedene Producte; nämich:

Monobrombenzol . .	$C_{12}H_5Br$,
Bibrombenzol . . .	$C_{12}H_4Br_2$,
Tribrombenzol . . .	$C_{12}H_3Br_3$.

Die ersten beiden Producte entstehen im zerstreuten Licht, letzteres verbunden mit Bromwasserstoff im directen Sonnenlicht.

Monobrombenzol.

Monobrombenzid. Formel: $C_{12}H_5Br = \left.\begin{matrix} C_{12}H_4Br \\ H \end{matrix}\right\}$. Entdeckt von Couper. Man leitet dampfförmiges Brom in einen grossen Kolben, worin etwas Benzol zum Kochen erhitzt wird, wäscht, sobald die berechnete Menge von Brom eingeleitet ist, den Inhalt des Kolbens mit Kalilauge, trocknet und destillirt. Die Hauptmasse geht hierbei bei 150° C. über.

Es ist eine farblose, im Geruch dem Benzol ähnliche Flüssigkeit, welche bei — 20° C. nicht fest wird; die Dampfdichte ergab sich = 5,631. Es wird beim Erhitzen mit essigsaurem Silberoxyd auf 200° C., oder mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd in concentrirter Schwefelsäure auf 200° C. nicht verändert. Beim Erhitzen mit Kalium in verschlossenen Röhren explodirt es, mit Natrium erhält man Benzol und einen krystallinischen Körper.

Mit rauchender Salpetersäure verwandelt es sich in Krystalle von Bromnitrobenzol, $C_{14}H_4BrNO_4$, die unter 90° C. schmelzen und sich unzersetzt destilliren lassen.

Das Monobrombenzol löst sich auch in rauchender Schwefelsäure unter Bildung von Bromsulfophenylsäure.

Dibrombenzol.

Bibrombenzid. Formel: $C_{12}H_4Br_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_3Br_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix} C_{12}H_4Br \\ Br \end{matrix}\right\}$. Es entseht aus Monobrombenzol, wenn dieses einige Zeit mit überschüssigem Brom in Berührung gelassen wird, wobei fortwährend Bromwasserstoffsäure entweicht, und allmählig grosse Krystalle anschiessen. Es wird durch Auflösen in Aether und freiwilliges Verdunsten in schönen schiefen Prismen erhalten. Es schmilzt bei 89° C. und kocht bei 219° C. ohne Veränderung.

Digitized by Google

Tribrombenzol.

Tribrombenzid, Bibromphenylbromür. Formel: $C_{12}H_3Br_3$ $= \left.\begin{matrix} C_{12}H_3Br_2 \\ Br \end{matrix}\right\}$. Es wurde von Lassaigne durch Kochen der vorbergehenden Verbindung mit weingeistiger Kalilauge, Ausfällen mit Wasser und Auflösen des niederfallenden Oels in Aether in seideglänzenden, sehr leicht schmelzbaren, unzersetzt flüchtigen Krystallnadeln erhalten. In Weingeist und Aether ist es sehr leicht löslich.

Bromwasserstoff-Tribrombenzol. Bibromphenylbromür-Bromwasserstoff, entdeckt von Mitscherlich. Formel: $C_{12}H_6Br_6 =$ $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3Br_3 \\ 3\,H\,Br \end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3Br_2 \\ Br \end{matrix}\right\}$ $3\,HBr$. Setzt man ein Gemenge von Benzol und Brom dem Sonnenlicht aus, so erstarrt es bald zu farblosen Krystallen, welche durch Waschen mit kochendem Aether gereinigt werden.

Es ist ein geruch- und geschmackloses, farbloses, krystallinisches Pulver, wenig in kochendem Alkohol oder Aether löslich, woraus es beim Verdunsten in mikroskopischen, schief rhombischen Säulen anschiesst. Es ist schmelzbar und erstarrt wieder krystallinisch; bei der Destillation geht es theils unzersetzt über, theils zerfällt es in Tribrombenzol, Bromwasserstoff, Brom und Wasserstoffgas. Beim Erhitzen mit Kalkhydrat giebt es Tribrombenzol.

Chlorwasserstoff-Trichlorbenzol.

Benzoltrichlorid, Chlorbenzin-Chlorwasserstoff. Formel: $C_{12}H_6Cl_6$ $= \left.\begin{matrix} C_{12}H_3Cl_3 \\ 3\,H\,Cl \end{matrix}\right\}$ oder $C_{12}H_3Cl_2 . Cl + 3\,H\,Cl$. Von Mitscherlich (1835) entdeckt.

Leitet man Chlorgas im Sonnenlicht zu Benzol, so wird es unter Wärmeentwickelung absorbirt; das Benzol verwandelt sich allmälig beinahe völlig in farblose Krystalle, welche man mit etwas Aether abwäscht, oder aus kochendem Weingeist umkrystallisirt.

Man kann auch Benzol in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche giessen und dieselbe hierauf dem Sonnenlicht aussetzen.

Es krystallisirt in wasserhellen glänzenden Blättchen oder rhombischen Säulen mit abgestumpften Seitenkanten. Es schmilzt bei 132° C. (Mitscherlich, bei 135 bis 140° C. Laurent) und destillirt unter theilweiser Zersetzung bei 280° C. (Mitscherlich) ohne Rückstand zu hinterlassen.

Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht es unter Austreten von 3 Aeq. Salzsäure in Trichlorbenzol über:

$$C_{12}H_6Cl_6 = C_{12}H_3Cl_3 + 3\,H\,Cl.$$

Dieser Zersetzung zufolge, welche der des Elaylchlorids und Naphtalinchlorids entspricht, kann man in demselben 3 Aeq. Chlorwasserstoff in Verbindung mit Bichlorphenylchlorid, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} Cl$ annehmen. Die Beziehungen und Unterschiede zwischen den erwähnten Chlorverbindungen treten in folgenden Formeln hervor:

Bildungsschema:

$C_4H_4 + Cl_2$	$C_{20}H_8 + 2\,Cl_2$	$C_{12}H_6 + 3\,Cl_2$
Elaylchlorid	Naphtalinbichlorid	Benzoltrichlorid

Digitized by Google

Zersetzungsschema:

$$C_4H_3Cl + HCl. \quad C_{20}H_6 + 2HCl. \quad C_{12}H_3Cl_3 + 3HCl.$$

Trichlorbenzol, Bichlorphenylchlorid, Chlorbenzid.

Formel: $C_{12}H_3Cl_3 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_3Cl_2\\Cl\end{matrix}\right\}$. Entdeckt von Mitscherlich. Es entsteht aus dem Chlorwasserstoff-Trichlorbenzol durch Verlust von 3 Aeq. Chlorwasserstoff, welche demselben entweder durch Erhitzen (über den Siedepunkt) oder durch Metalloxyde entzogen werden können.

Zur Darstellung destillirt man ein Gemenge von Chlorbenzol mit überschüssigem Kalk- oder Barythydrat, schüttelt die übergehende Flüssigkeit erst mit Wasser, und rectificirt sie nach dem Trocknen über Chlorcalcium.

Man kann das Chlorbenzol auch durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Chlorbenzid überführen, welches sich durch Zusatz von Wasser abscheidet.

Es ist ein farbloses Oel von 1,457 specif. Gewicht bei 7° C., siedet bei 210° C., von 6,37 Dampfdichte (Mitscherlich, entsprechend einer Condensation auf 4 Volume). Es wird von Chlor, Brom, Säuren und Alkalien nicht verändert, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist, Aether und Benzol.

Nitrobenzol.

Nitrobenzid. Entdeckt von Mitscherlich. Formel: $C_{12}H_5.NO_4 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4(NO_4)\\H\end{matrix}\right\}$.

Es entsteht bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Benzol:

$$C_{12}H_6 + HO.NO_5 = C_{12}H_5NO_4 + 2HO,$$

und bei der trockenen Destillation der nitrobenzoësauren Salze.

Zur Darstellung desselben bringt man Benzol allmälig zu warmer rauchender Salpetersäure, die beim Erkalten Nitrobenzol als ein Oel abscheidet, das mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium durch Destillation rein erhalten wird.

Es ist eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, von intensiv süssem Geschmack und starkem dem Bittermandelöl ähnlichen Geruch. Sein specif. Gewicht ist 1,209 bei 15°C. (Mitscherlich), 1,1866 bei 14,4°C. (Kopp); es siedet bei 213°C. (Mischerlich), bei 219°—220°C. (Kopp). Unter 3°C. erstarrt es krystallinisch in Nadeln. Seine Dampfdichte beträgt 4,40 (Mitscherlich), wonach das Aequivalent 4 Vol. Dampf bildet.

In Wasser ist es fast unlöslich, mit Weingeist oder Aether lässt es sich in jedem Verhältnisse mischen. In concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure löst es sich, besonders in der Wärme, leicht auf.

Das Nitrobenzol wird seines bittermandelölartigen Geruches halber in der Parfümerie (unter dem Namen *Essence de Mirbane*) angewandt, und dient als Ersatz für das theure Bittermandelöl.

Chlor, Brom, verdünnte Schwefelsäure, mässig concentrirte Salpetersäure greifen es bei 100° C. nicht an; leitet man es aber dampfförmig mit Chlorgas durch eine erhitzte Röhre, so wird es unter Bildung von Salzsäure zersetzt (Mitscherlich). Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es beim Erwärmen unter Entwickelung von schwefliger Säure; rauchende Salpetersäure führt es beim Erhitzen in Dinitrobenzol über.

Digitized by Google

Wässerige Kalilösung übt beim Kochen keine bemerkliche Einwirkung; alkoholische Kalilösung verwandelt das Nitrobenzol in Azoxybenzid (s. unten) und in dunkelgefärbtes Kalisalz. Bei der Destillation gehen Azobenzid und Anilin über (s. weiter unten.)

Leitet man zu der mit Ammoniak versetzten Lösung von Nitrobenzol in Alkohol Schwefelwasserstoffgas, so fällt Schwefel nieder, und die nach der Sättigung auf 0⁰ abgekühlte Flüssigkeit gesteht zu einer Masse von feinen gelben Nadeln, die in Wasser oder Alkohol sehr leicht löslich sind und beissend schmecken. Erhitzt man die Masse bis ein Theil des Alkohols verdampft ist, so scheidet sich abermals Schwefel ab und es tritt Anilin auf. Bringt man Nitrobenzol mit Zink und einer Mischung gleicher Volume von Alkohol und Salzsäure zusammen, so entsteht reichlich Anilin:

$$C_{12}H_5NO_4 + 6H = C_{12}H_7N + 4HO$$

Ebenso, nur noch leichter, wirkt eine Mischung von Eisenfeile und Essigsäure. Auch andere reducirend wirkende Stoffe, z. B. eine Lösung von arseniger Säure in Kali verwandeln das Nitrobenzol in Anilin (Wöhler). Auf dieses Verfahren gründet sich die von Hofmann angegebene Methode zur Entdeckung von Benzol in Gemengen. Man übergiesst die zu prüfende Flüssigkeit mit rauchender Salpetersäure und erwärmt, bis dieselbe eine strohgelbe Farbe angenommen hat, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether. Die ätherische Lösung wird mit der Pipette abgehoben, mit einer Mischung von Alkohol und Salzsäure versetzt und etwas granulirtes Zink hineingelegt. Nach Verlauf einiger Minuten übersättigt man mit Kali, schüttelt abermals mit Aether, worin das frei gemachte Anilin sich löst, und erhält es durch Verdunsten der Aetherlösung auf einem Uhrglase. Auf Zusatz einiger Tropfen von Chlorkalklösung zu dem Rückstande der Aetherlösung giebt sich das Anilin durch die intensiv purpurviolette Färbung zu erkennen.

Durch Behandlung von Nitrobenzol mit schwefligsaurem Ammoniak erhielt Hilkenkamp neben schwefelsaurem Ammoniak das Ammoniaksalz einer als Dithiobenzolsäure bezeichneten Säure und andere nicht untersuchte Producte. Die Bildung der Säure leitet Hilkenkamp jedoch nicht von Nitrobenzol, sondern von Binitrobenzol (das er als Verunreinigung des von ihm angewandten Nitrobenzols annimmt) ab, weshalb wir auf dieses verweisen.

Azoxybenzid.

Formel: $C_{24}H_{10}N_2O_2$. Entdeckt von Zinin. Es entsteht bei der Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Nitrobenzol, wobei demselben ein Theil seines Sauerstoffes entzogen wird, welcher ohne Zweifel auf den Alkohol oxydirend einwirkt und diesen in nicht genau untersuchte Producte (vielleicht Glyoxal, Glycolsäure, zuletzt Oxalsäure) verwandelt. Man hat nämlich:

$$\underbrace{2C_{12}H_5NO_4}_{\text{Nitrobenzol}} = \underbrace{C_{24}H_{10}N_2O_2}_{\text{Azoxybenzid}} + 6O.$$

Zur Darstellung desselben setzt man zu der Lösung von 1 Thl. Nitrobenzol in 10 Thle. Weingeist 1 Thl. gepulvertes Kalihydrat, wobei die Flüssigkeit sich unter brauner Färbung bis zum Kochen erhitzt. Man schüttelt und unterhält das Kochen einige Minuten. Beim Erkal-

Digitized by Google

en scheiden sich häufig schon Krystalle von Azoxybenzid ab, von denen man die Flüssigkeit abgiesst und destillirt, bis sie sich in zwei Schichten getheilt hat; die obere Schicht giesst man ab, wäscht sie mit Wasser, worauf sie nach einigen Stunden zu braunen Krystallen erstarrt. Die untere Schicht enthält Kalihydrat, kohlensaures Kali und eine in Alkohol fast unlösliche braune Kali-Verbindung. Die unreinen Krystalle von Azoxybenzid werden zwischen Papier gepresst und durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol oder Aether gereinigt. Die braune Farbe entzieht man am leichtsten den Krystallen, wenn man Chlorgas in ihre Lösung in Alkohol leitet. Aus 2 Thln. Nitrobenzol erhält man $1\,^1/_2$ Thle. reines Azoxybenzid.

Es bildet vierseitige, glänzende, gelbe Nadeln, die bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung oft zolllang werden, ist hart wie Zucker, leicht zerreiblich, geruch- und geschmacklos. Es schmilzt bei 36° C. zu einer stark lichtbrechenden gelben Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten rasch zu einer strahlig krystallinischen Masse. Es ist in Wasser, verdünnter Schwefelsäure, Ammoniak und Kali unlöslich, löst sich aber leicht in Weingeist, noch leichter in Aether.

Chlorgas greift es weder in der alkoholischen Lösung, noch im geschmolzenen Zustande an. Brom verwandelt es in einen gelblichen, leicht schmelzbaren, in Alkohol sehr wenig löslichen Körper, wahrscheinlich ein Substitutionsproduct $C_{24}H_9BrN_2O_2$ (doch wurde bei der Analyse mehr Brom erhalten, Gerhardt und Laurent). Verdünnte Salpetersäure greift es wenig an, rauchende Säure löst es unter Wärmeentwickelung auf und verwandelt es in Nitrazoxybenzid. Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen unter theilweiser Zersetzung, indem eine gepaarte Säure sich zu bilden scheint. Bei der trockenen Destillation erhält man als Destillat ein Gemenge von Anilin und Azobenzid, während als Rückstand aufgeblähte Kohle bleibt.

Schwefelammonium verwandelt es in Benzidin:

$$\underbrace{C_{24}H_{10}N_2O_2}_{\text{Azoxybenzid}} + 4\,HS = \underbrace{C_{24}H_{12}N_2}_{\text{Benzidin}} + 2\,HO + 4\,S.$$

Dieselbe Verwandlung bewirkt schweflige Säure.

Nitrazoxybenzid: $C_{24}H_9(NO_4)N_2O_2$ (Zinin, Gerhardt und Laurent). Die Lösung von Azoxybenzid in rauchender Salpetersäure scheidet beim Erkalten die Verbindung in Nadeln ab, die man auf Asbest sammelt, auf einem Backsteine trocknet und aus kochendem Weingeist krystallisirt. (Die alkoholische Mutterlauge scheint noch einen zweiten leichter löslichen Körper zu enthalten.) Man erhält es in gelben, krystallinischen Flocken oder zu Büscheln vereinigten Nadeln. Es löst sich in kochender, rauchender Salpetersäure unzersetzt, in kochendem Alkohol und in Aether ist es schwer löslich.

Eine kochende alkoholische Kalilösung löst es unter braunrother Färbung; auf Wasserzusatz schlägt sich ein gelbrothes Pulver nieder, welches aus kochendem Terpentinöl krystallisirt erhalten wird. In Alkohol und Aether ist es fast unlöslich; wahrscheinlich besitzt es die Formel $C_{24}H_9N_3O_2$ (Gerhardt und Laurent).

Azobenzid.

Azobenzol. Formel: $C_{12}H_5N$, oder vielmehr $C_{24}H_{10}N_2$. Entdeckt von Mitscherlich. Es entsteht aus dem Nitrobenzol durch Re-

Digitized by Google

duction, und aus dem Benzidin durch Oxydation mit salpetriger Säure; in ersterem Falle scheint es jedoch stets ein secundäres Product des zuerst gebildeten Azoxybenzids zu sein.

Man destillirt Azoxybenzid und entfernt das beigemengte Anilin durch wiederholte fractionirte Destillation, presst den festen zuletzt übergehenden Antheil zwischen Papier aus und krystallisirt ihn aus Alkohol um (Zinin). Man kann auch unmittelbar die Lösung des Nitrobenzols in alkoholischer Kalilösung destilliren, ohne das Azoxybenzid für sich rein darzustellen, und erhält dabei gegen das Ende der Destillation eine rothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt (Mitscherlich). Nach Noble erhält man eine reichliche Ausbeute durch Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Nitrobenzol, 3 Thln. Eisen und 1 Thl. Essigsäure. Es geht hierbei anfangs Anilin mit wenig Nitrobenzol über, später erhält man Azobenzid (etwa ein Drittel des ganzen Destillates), welches durch Behandeln mit Salzsäure von Anilin befreit und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Es ist nicht untersucht, ob bei letzterer Methode der Bildung des Azobenzids die des Azoxybenzids vorausging, oder ob es direct aus dem Nitrobenzol durch Reduction entstand.

Das Azobenzid bildet grosse rothe Krystalle oder orangerothe dünne, rhombische Blättchen einer monoklinometrischen Combination $0P \cdot + P - P \cdot \infty P \infty \cdot + P \infty \cdot - 2P \infty$ (Marignac). Es schmilzt bei 65°C. und kocht bei 193° C. unzersetzt.

In kochendem Wasser ist es nur sehr wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Auch starke Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es auf; Zusatz von Wasser scheidet es ab.

Es lässt sich über auf 250°C. erhitzten Natron-Kalk ohne Zersetzung destilliren; dampfförmig durch eine glühende Röhre geleitet, zersetzt es sich. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in Nitrazobenzid und Binitrazobenzid. Schwefelammonium führt es in Benzidin über; in gleicher Weise geschieht dies durch schweflige Säure.

Nitrazobenzid, Nitroazobenzid: $C_{24}H_9(NO_4)N_2$ (Zinin, Gerhardt und Laurent). Zur Darstellung desselben löst man Azobenzid in kalter rauchender Salpetersäure, wobei Wärme frei wird und die Lösung sich blutroth färbt; nach kurzer Zeit scheiden sich gelbrothe Krystalle aus, von welchen man die Säure abgiesst. Die Krystalle kocht man mit Alkohol, wobei gewöhnlich Binitrazobenzid ungelöst bleibt; die Lösung scheidet beim Erkalten blass pomeranzengelbe, etwas blättrige Nadeln ab, die man mit etwas Weingeist und Aether abwäscht.

Das Nitrazobenzid schmilzt beim Erhitzen (leichter als Binitrazobenzid) und erstarrt krystallinisch. Es ist in Weingeist weniger leicht als Azobenzid, leichter als Binitrazobenzid löslich.

Binitrazobenzid, Binitroazobenzid: $C_{24}H_8(NO_4)_2N_2$ oder $C_{12}H_4(NO_4)N$ (Zinin, Gerhardt und Laurent). Es entsteht gewöhnlich neben der vorhergehenden Verbindung, um so reichlicher, je länger man die Salpetersäure in der Wärme einwirken liess. Man giesst die Flüssigkeit von den beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallen ab, wäscht diese mit gewöhnlicher Salpetersäure, hierauf mit Wasser, dann mit etwas Aether und krystallisirt aus kochendem Weingeist um; das Binitrazobenzid krystallisirt beim Erkalten zuerst aus. Es bildet morgenrothe, fast metallglänzende kleine rhombische Tafeln oder Nadeln,

Digitized by Google

lie beim Erhitzen zu einer krystallinisch erstarrenden, blutrothen Flüssigkeit schmelzen.

In kaltem Weingeist löst es sich kaum, schwierig in kochendem Alkohol oder Aether; am besten krystallisirt es aus der Lösung in kochender Salpetersäure.

Schwefelammonium verwandelt es in Diphenin:

$$\underbrace{C_{24}H_8N_4O_8}_{\text{Binitrazobenzid}} + 12\,HS = \underbrace{C_{24}H_{12}N_4}_{\text{Diphenin}} + 8\,HO + 12\,S.$$

Diphenin: $C_{12}H_6N_2$ oder $C_{24}H_{12}N_4$ (Gerhardt und Laurent). Diese organische Base entsteht durch Reduction aus Binitrazobenzid; man setzt Alkohol und Schwefelammonium zu, kocht zur Vertreibung eines Theils des Alkohols, verdünnt mit Wasser und übersättigt schwach mit Salzsäure. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällt man die Base in der Wärme mit Ammoniak; sie scheidet sich krystallinisch ab und wird durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Man kann es auch durch Zusatz von Schwefelsäure in schwefelsaures Salz verwandeln, welches in kaltem Wasser unlöslich ist; man wäscht dasselbe mit Wasser und Alkohol ab, löst es in verdünnter Salzsäure kochend auf, und fällt es mit Ammoniak.

Das Diphenin ist gelb, krystallinisch. Salpetersäure und Salzsäure lösen es unter rother Färbung auf. Auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung fällt das Platindoppelsalz, $C_{12}H_6N_2 + HCl.PtCl_2$, als dunkelkarminrother Niederschlag. Das schwefelsaure Diphenin ist in Wasser unlöslich.

Benzidin.

Organische Basis, entdeckt von Zinin. Formel: $C_{12}H_6N$ oder vielmehr $C_{24}H_{12}N_2$.

Es entsteht aus dem Azobenzid durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure:

$$\underbrace{C_{24}H_{10}N_2}_{\text{Azobenzid}} + 2\,HS = \underbrace{C_{24}H_{12}N_2}_{\text{Benzidin}} + 2\,S.$$

Auch aus Azoxybenzid erhält man es durch Behandlung mit Schwefelammonium (Laurent u. Gerhardt) oder in weingeistiger Lösung mit Reductionsmitteln (Zinin).

Die gelbe Lösung von Azobenzid in weingeistigem Ammoniak färbt sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas erst dunkelbraun und scheidet hierauf beim Kochen Schwefel ab. Aus der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten Benzidin in silberglänzenden Blättchen ab. Zur Reinigung löst man es in Alkohol und fällt mittelst verdünnter Schwefelsäure das beinahe unlösliche schwefelsaure Salz aus, welches mit Weingeist gewaschen und mit Ammoniak behandelt, das Benzidin rein liefert.

Es bildet schneeweisse, silberglänzende Schuppen, die bei 108° C. schmelzen und wieder krystallinisch erstarren. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leicht in heissem Wasser, so wie in Alkohol oder Aether. Es ist geruchlos, schmeckt in Lösungen bitter und brennend.

Beim Erhitzen sublimirt es zum Theil unzersetzt, der grösste Theil zerlegt sich in braune harzartige Producte.

Leitet man Chlorgas durch die wässerige oder weingeistige Lösung

Digitized by Google

desselben, so färbt sie sich vorübergehend blau, dann rothbraun, trübt sich und setzt scharlachrothe, kaum in Wasser, leichter in Weingeist lösliche Krystalle ab (Azobenzid?). Erwärmt man es schwach im Dampf der aus dem Gemenge von Stärkmehl und Salpetersäure entweichenden rothen Dämpfe, so findet unter lebhafter Einwirkung die Verwandlung desselben in Azobenzid statt (Noble). Die Lösung des Benzidins in concentrirter Salpetersäure entwickelt unter hellerer Färbung beim Kochen salpetrige Dämpfe und scheidet auf Zusatz von Wasser rothbraune Flocken ab, die in Weingeist schwer löslich sind. Die Mutterlauge färbt sich mit wenig Ammoniak blutroth, und giebt mit mehr Ammoniak braune Flocken.

Chlorwasserstoffsaures Benzidin: $C_{24}H_{12}N_2 . 2\,HCl$. Weisse perlglänzende rhombische Blättchen, die leicht in Wasser, noch mehr in Weingeist, kaum in Aether löslich sind. In Berührung mit Aether und Säure färben sie sich an der Luft.

Chlorwasserstoffsaures Benzidin-Platinchlorid: $C_{24}H_{12}N_2 . 2\,HCl + 2\,PtCl_2$, wird aus der wässerigen oder alkoholischen Lösung des vorhergehenden Salzes durch Platinchlorid als gelber krystallinischer Niederschlag erhalten. Es wird beim Kochen mit Wasser, leichter noch durch Weingeist oder besonders leicht mit Aether in ein dunkelviolettes Pulver verwandelt. Schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Weingeist oder Aether.

Oxalsaures Benzidin: $C_{24}H_{12}N_2 . 2\,HO . C_4O_6$. Seidenglänzende, sternförmig vereinigte Nadeln, die in Wasser und in Weingeist ziemlich schwer löslich sind.

Salpetersaures Benzidin scheidet sich aus der Lösung des Benzidins in warmer Salpetersäure beim Erkalten in dünnen, rechtwinkligen Blättchen aus.

Schwefelsaures Benzidin: $C_{24}H_{12}N_2 . 2\,HO . 2\,SO_3$, fällt auf Zusatz von Schwefelsäure zu der verdünnten wässerigen Lösung von Benzidin als weisses, mattes Pulver nieder; aus sehr verdünnten Lösungen wird es in perlglänzenden Blättchen erhalten. Es ist selbst in kochendem Wasser und Alkohol nur spurenweise löslich.

Zinin hat ferner noch das benzoësaure, essigsaure, phosphorsaure und weinsaure Benzidin krystallinisch erhalten. Mit Quecksilberchlorid bildet es ein in Wasser und Weingeist lösliches krystallinisches Doppelsalz.

Dinitrobenzol.

Binitrobenzol, Binitrobenzid, Nitrophenylnitrür. Formel: $C_{12}H_4N_2O_8 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_4NO_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3(NO_4)_2 \\ H \end{matrix}\right\}$. Entdeckt von Deville. Es entsteht bei anhaltendem Kochen von Benzol mit rauchender Salpetersäure, doch nur langsam (Deville), dagegen rasch, wenn man Benzol tropfenweise in eine Mischung gleicher Theile rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure giesst, so lange Auflösung erfolgt, die Lösung einige Minuten kochen lässt, worauf beim Erkalten das Dinitrobenzol auskrystallisirt (Hofmann und Muspratt). Zur Reinigung werden die Krystalle mit Wasser gewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Es sind lange glän-

Digitized by Google

zende (farblose oder gelbe?) Nadeln und Blätter, die unter 100° C. schmelzen und in warmem Alkohol leicht, aber in Wasser nicht löslich sind.

Schwefelammonium verwandelt es unter Abscheidung von Schwefel in Nitranilin; Zink und Salzsäure führen es in Nitrosophenylin (s. unten) über.

Von dem Dinitrobenzol leitet Hilkenkamp die von ihm aus Nitrobenzol durch Behandlung mit schwefligsaurem Ammoniak erhaltene Dithiobenzolsäure ab, welche wir hier beschreiben wollen.

Dithiobenzolsäure.

Formel: $C_{12}H_8N_2 . S_4O_{12} = 2HO . C_{12}H_6N_2 . 2S_2O_5$ oder $C_{12}H_6N_2 . \left.\begin{matrix}2S_2O_4\\ H_2\end{matrix}\right\} O_4$. Hilkenkamp erhielt diese Säure, indem er 80 Grm. Nitrobenzol (von dem er vermuthet, dass es Binitrobenzol enthielt) mit 340 Grm. trockenem schwefligsaurem Ammoniak und 1 Liter absolutem Alkohol nebst etwas kohlensaurem Ammoniak in einem geräumigen Kolben während 8 bis 10 Stunden im Wasserbade wärmte. Die hierbei überdestillirende ammoniakalische Flüssigkeit wurde von Zeit zu Zeit zurückgegossen, so dass die Flüssigkeit im Kolben nicht sauer reagirte. Beim Erkalten krystallisirte schwefelsaures Ammoniak aus und die hiervon abfiltrirte und vorsichtig verdunstete Lösung schied beim Stehen feine weiche Blättchen, nebst einer geringeren Menge harter Nadeln aus. Erstere liessen sich nicht von der syrupdicken Mutterlauge trennen, letztere aber konnten durch Pressen zwischen Papier und Waschen mit einer Mischung von Aether und absolutem Alkohol für sich dargestellt werden, und sind das Ammoniaksalz der Dithiobenzolsäure, deren Entstehung sich durch folgende Gleichung erklärt:

$$\underbrace{C_{12}H_4N_2O_8}_{\text{Dinitrobenzol}} + 12(NH_4O.\ SO_2) = \underbrace{C_{12}H_8N_2.\ S_4O_{12}}_{\text{Dithiobenzolsäure}}$$
$$+ 8(NH_4O\ .\ SO_3) + 4NH_3.$$

Die Säure im freien Zustande wurde nicht untersucht. Das dithiobenzolsaure Ammoniumoxyd, $2NH_4O . C_{12}H_6N_2 . S_4O_{10}$, dessen Darstellung oben angeführt wurde, ist ein weisses, krystallinisches Pulver, sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich, wenig in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Seine Lösung reagirt schwach sauer und giebt weder mit Säuren noch mit Metallsalzen Niederschläge; durch Salpetersäure wird es gelb gefärbt. Chlor bildet damit reichliche Mengen von Chloranil nebst Spuren eines braunen, harzigen Körpers.

Der dithiobenzolsaure Baryt, $2BaO.\ C_{12}H_6N_2S_4O_{10}$, wird durch Kochen des Ammoniaksalzes mit Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure und Verdampfen der filtrirten Lösung in krystallinischen Krusten erhalten. Er ist im Wasser löslich, nicht in wässerigem oder wasserfreiem Alkohol.

Nitrosophenylin.

Formel: $C_{12}H_6N_2O_2$ (Church und Perkin). Entsteht durch Reduction aus Dinitrobenzol. Bringt man zu einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Dinitrobenzol Zinkblech und starke Salz-

Digitized by Google

säure, so färbt sich die Flüssigkeit carminroth, während die Wasserstoffentwickelung bald aufhört. Nach beendigter Einwirkung nimmt man das Zink heraus, neutralisirt mit Kali und dampft die von dem Zinkoxyd abfiltrirte Lösung ein. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, nochmals in Alkohol gelöst und durch Eindampfen im Wasserbade rein erhalten. Das so dargestellte Nitrosophenylin ist glänzend schwarz, spröde, leicht schmelzbar, in höherer Temperatur zersetzt es sich. Es ist in Wasser und in Benzol kaum löslich, leicht in Säuren und Alkohol; die Lösungen in Säuren sind prächtig carminroth gefärbt, die alkoholische Lösung ist schon in sehr verdünntem Zustand undurchsichtig, glänzend orangenroth. Alkalien fällen es aus den Lösungen in Säuren ohne es zu verändern; beim Erhitzen mit Natronkalk liefert es Ammoniak und Anilin. Bei längerer Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande verwandelt es sich in eine sauerstofffreie, farblose Substanz.

Abkömmlinge des Benzols durch Schwefelsäure.

Die concentrirte Schwefelsäure vereinigt sich mit Benzol zu einer gepaarten Säure, die Sulfophenylsäure; die wasserfreie Schwefelsäure giebt ausser derselben Säure auch einen neutralen Körper, das Sulfobenzol. Jedes dieser Producte giebt zahlreiche Derivate.

Sulfophenylsäure.

Sulfobenzolsäure, Benzol-Schwefelsäure, Benzinschwefelsäure, Benzid-Unterschwefelsäure, Phenyldithionsäure. Formel: $C_{12}H_6S_2O_6 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 . S_2O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = HO . C_{12}H_5 . S_2O_5$. Entdeckt von Mitscherlich (1834). Man erhält die Säure, wenn man Benzol so lange zu rauchender Schwefelsäure setzt als es noch gelöst wird, hierauf mit Wasser verdünnt, von dem ungelösten Sulfobenzol abfiltrirt und die freie Schwefelsäure durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt ausfällt. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit enthält sulfophenylsauren Baryt, den man durch Zusatz von Kupfervitriol in Kupfersalz verwandelt, welches, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, freie Sulfophenylsäure giebt. Man dampft die Lösung ein und erhält beim Erkalten, nachdem sie syrupsdick geworden ist, die Säure als eine krystallinische Masse (Mitscherlich).

Auch durch Auflösen von Benzol in concentrirter Schwefelsäure, wobei man gelinde erwärmt und sonst wie oben verfährt, erhält man die Säure (Gerhardt).

Sie ist in Wasser löslich und zersetzt sich in der Hitze.

Die sulfophenylsauren Salze sind wenig untersucht; sie sind in Wasser löslich, zersetzen sich erst in starker Hitze, zerfallen aber beim Kochen mit überschüssigen Alkalien in schwefelsaure Salze, Benzol und andere Producte.

Die Verbindungen mit Ammoniumoyd, Bleioxyd, Eisenoxydul, Kali, Natron, Silberoxyd und Zinkoxyd krystallisiren gut; das Barytsalz nur in Krystallrinden.

Digitized by Google

Sulfophenylsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.C_{12}H_5.S_2O_5$, wurde von Gericke durch Erhitzen von sulfophenylsaurem Bleioxyd mit Jodäthyl auf 100° C. dargestellt. Es krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in feinen Nadeln, ist leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslich, nicht flüchtig, und zerfällt beim Erwärmen mit Kali in Sulfophenylsäure und Alkohol.

Das sulfophenylsaure Kupferoxyd, $CuO.C_{12}H_5.S_2O_5 + x\,aq.$, wird in grossen Krystallen erhalten, die bei 170° C. alles Wasser verlieren und bei 220° C. sich noch nicht zersetzen.

Bromsulfophenylsäure.

Formel: $C_{12}H_5BrS_2O_6 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_4Br.S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 = HO.C_{12}H_4Br.S_2O_5$ (Couper). Wird durch Auflösen von Monobrombenzol in rauchender Schwefelsäure gebildet; beim Stehen der Lösung an der Luft scheidet sich die Säure in Krystallen aus, die leicht in Wasser löslich sind. Durch Zusatz von Ammoniak scheidet sich bromsulfophenylsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O.C_{12}H_4Br.S_2O_5$, aus, das in Wasser fast unlöslich ist. Silberlösung fällt die Lösung der Säure nicht.

Nitrosulfophenylsäure.

Nitrobenzolschwefelsäure, Nitrobenzid-Unterschwefelsäure. Formel: $C_{12}H_5(NO_4)S_2O_6 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_4(NO_4).S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 = HO.C_{12}H_4(NO_4).S_2O_5$ (Laurent). Sie wird durch Kochen der Sulfophenylsäure mit Salpetersäure erhalten. Durch Schwefelwasserstoff wird sie in Sulfanilsäure (Bd. I, S. 1113) verwandelt.

Sulfophenylchlorid.

Chlorure de sulfophenyl, chlorure phenyl-sulfureux. Formel: $C_{12}H_5.S_2O_4Cl$ (Gerhardt und Chancel). Es bildet sich leicht bei der Destillation der sulfophenylsauren Salze mit Phosphoroxychlorid. Am einfachsten löst man Benzol in seinem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, erwärmt bis man eine homogene rothe Flüssigkeit erhalten hat und sättigt diese, nach dem Verdünnen mit Wasser, mit Kreide. Den in der Lösung enthaltenen sulfophenylsauren Kalk zersetzt man genau mit kohlensaurem Natron, und dampft die filtrirte Lösung zur Trockne. Das Salz wird längere Zeit auf 150° C. erwärmt und in abwechselnden Portionen mit Phosphoroxychlorid in eine tubulirte Retorte gebracht, so dass ein dicker Brei entsteht. Man destillirt so lange noch eine ölartige Flüssigkeit übergeht, und rectificirt diese für sich, wobei man den letzten bei 254° C. übergehenden Antheil für sich auffängt.

Das Sulfophenylchlorid ist eine farblose ölartige Flüssigkeit von 1,378 specif. Gewicht bei 23° C., stark lichtbrechend, an der Luft schwach rauchend. Der Geruch ist stark, an Bittermandelöl erinnernd; es ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol. Es kocht bei 254° C.

Durch Wasser wird es kaum angegriffen, aber die Alkalien ver-

Digitized by Google

wandeln es sogleich in sulfophenylsaures Salz und Chlormetall. Ammoniak giebt damit Sulfophenylamid und Salmiak.

Amidverbindungen des Sulfophenyls.

Durch Einwirkung von Sulfophenylchlorid auf Ammoniak, organische Basen und neutrale Amide erhielten Gerhardt und Chiozza eine Anzahl neutraler Amide, in welchen das Radical Sulfophenyl, $C_{12}H_5 . S_2O_4$, einen Theil des Wasserstoffs in dem Ammoniak vertritt, nämlich: Sulfophenylamid, Bisulfophenylamid, Benzoylsulfophenylamid, Bibenzoylsulfophenylamid, Benzoylacetylsulfophenylamid, Benzoylcumylsulfophenylamid, Cumylsulfophenylamid, Phenylsulfophenylamid (Bd I, S. 1070), Succinylsulfophenylamid, Bibenzoylsuccinylsulfophenylamid.

Das Sulfophenylamid und das Benzoylsulfophenylamid geben ferner weitere Verwandlungsproducte, welche wir noch anführen.

Sulfophenylamid, Sulfobenzolamid, $C_{12}H_7NS_2O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5S_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ (Gerhardt und Chancel). Es entsteht durch Einwirkung des Ammoniaks auf Sulfophenylchlorid. Zur Darstellung bringt man einen grossen Ueberschuss von käuflichem kohlensauren Ammoniak in einen Porcellanmörser, pulvert es fein und befeuchtet es mit Sulfophenylchlorid, wobei sogleich Einwirkung stattfindet, die man durch Erwärmen des Mörsers unterstützt. Sobald der Geruch des Chlorids verschwunden ist, setzt man Wasser zu, entfernt den Salmiak und das überschüssige kohlensaure Ammoniak mit kaltem Wasser, und krystallisirt das ungelöst zurückbleibende Amid aus kochendem Weingeist um. Es krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden Blättchen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, sowie auch in kochendem wässerigem Ammoniak. Es schmilzt bei 150° C. und scheint unzersetzt zu sublimiren. Wasserfreie Phosphorsäure verkohlt es beim Erhitzen. Mit Sulfophenylchlorid lässt es sich ohne Veränderung erhitzen.

Eine mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung von Sulfophenylamid giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen krystallinischen Niederschlag von Silbersulfophenylamid, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5S_2O_4 \\ Ag \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Bisulfophenylamid, $C_{24}H_{11}NS_4O_8 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{12}H_5S_2O_4 \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird durch Behandeln der vorhergehenden Silberverbindung mit Sulfophenylchlorid in gelinder Wärme und Ausziehen mit Aether beim Verdunsten der Lösung in Krystallen erhalten.

Cumylsulfophenylamid, $C_{32}H_{17}NS_2O_6 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{20}H_{11}O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird aus Sulfophenylamid durch Einwirkung von Cumylchlorid erhalten, wobei man im Oelbade nicht zu stark erhitzen muss. Es bildet sehr glänzende rectanguläre Prismen, die bei 164°C. schmelzen. Es ist ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol; sehr leicht in heissem. In kochendem Wasser löst es sich nicht, aber wohl auf Zusatz von Ammoniak.

Digitized by Google

Das Silbercumylsulfophenylamid, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{20}H_{11}O_2 \\ Ag \end{matrix}\right\} N$, bildet perlmutterglänzende, in Wasser wenig lösliche Blättchen. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Freiwerden von Cumonitril.

Succinylsulfophenylamid, $C_{20}H_9NS_2O_8 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5S_2O_4 \\ (C_8H_4O_4)'' \end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Einwirkung von Succinylchlorid auf Sulfophenylamid bei 200° C., wobei die zuerst zähe Masse auf Zusatz von Alkohol gesteht. Es krystallisirt aus kochendem Alkohol in sehr schönen Nadeln oder kurzen Prismen, löst sich etwas in siedendem Wasser und in Aether. Es schmilzt bei 160° C., zersetzt sich in höherer Temperatur unter Entwickelung von schwefliger Säure. Die Lösung des Succinylsulfophenylamids in concentrirtem wässerigen Ammoniak lässt beim Verdunsten im leeren Raum einen allmälig erstarrenden dicken Syrup; nach Gerhardt und Chiozza soll dies das Ammoniaksalz der Succinylsulfophenylaminsäure, $NH_4O\,C_{20}H_{10}NS_2O_9$ sein. Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in seideartigen Fasern und verliert schon bei 120° C. etwas Ammoniak, während es bei 165° C. unter Entwickelung von viel Ammoniak schmilzt.

Succinylbisulfophenylbenzamid, $C_{60}H_{24}N_2O_{16}S_4 = \left.\begin{matrix} 2\,.\,C_{12}H_5S_2O_4 \\ (C_8H_4O_4)'' \\ 2\,.\,C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} N_2$. (Gerhardt und Chiozza), wurde durch Behandeln von Silber-Sulfophenylbenzamid mit Succinylchlorür in der Wärme dargestellt; man zieht es mit Aether aus, der es beim Verdunsten in kleinen Nadeln absetzt. Es schmilzt bei 146° C. und löst sich in heissem Aether nur wenig, ausser unter höherem Druck oder in amorphem Zustande.

Benzoylsulfophenylamid, Sulfophenylbenzamid: $C_{26}H_{11}NO_6S_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$. (Gerhardt und Chiozza). Man erhält es leicht durch Behandeln von Sulfophenylamid mit Benzoylchlorid, wobei man die Mischung von 140° bis 150° C. langsam erwärmt. Die nach dem Erkalten fest und hart gewordene Masse zieht man mit kochendem Alkohol aus, woraus es beim Erkalten in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirt. In Wasser und in Aether ist es wenig löslich, reagirt sauer und löst sich in Ammoniak leicht, sowie auch in kohlensauren Alkalien auf. Die Lösung in Ammoniak wird beim Verdunsten zu einem dicken Syrup, welcher zuletzt strahlig erstarrt. Nach Gerhardt und Chiozza soll der Rückstand das saure Ammoniaksalz von Benzoylsulfophenylaminsäure, $2(C_{26}H_{13}NS_2O_8) + NH_3$, sein. Es schmilzt bei 82° C., löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether. Säuren fällen aus der wässerigen Lösung eine ölartige, allmälig in Benzoylsulfophenylamid übergehende Substanz. Die Lösung von Benzoylsulfophenylamid in mit wenig Ammoniak versetztem kochendem Wasser giebt auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag; beim Erkalten krystallisirt Silber-Sulfophenylbenzamid, $C_{26}H_{10}AgNO_6S_2$, in farblosen Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich sind. Löst man die Krystalle in wenig concentrirtem Ammoniak, so erhält man beim Verdunsten schwach rosen-

Digitized by Google

roth gefärbte, monoklinometrische Krystalle von Silberammonium-Sulfophenylbenzamid (Diazotür von Silber, Sulfophenyl, Benzoyl und Wasserstoff), $C_{26}H_{13}AgNO_6S_2 = C_{26}H_{10}(NH_3Ag)NO_6S_2$. Es ist in kochendem Wasser leicht löslich; Säuren scheiden daraus Sulfophenylbenzamid ab, durch Kochen mit Wasser erhält man Silbersulfophenylbenzamid.

Die Lösung des Sulfophenylbenzamids in kohlensaurem Natron findet unter Entwickelung von Kohlensäure statt; verdampft man zur Trockne und zieht den Rückstand mit kochendem Alkohol aus, so scheiden sich aus der Lösung beim Erkalten undurchsichtige Warzen von Natriumsulfophenylbenzamid $C_{26}H_{10}NaNO_6S_2$ ab. Dieses ist in Wasser löslich und wird durch Säuren wieder in Sulfophenylbenzamid verwandelt (Gerhardt.)

Bibenzoyl-Sulfophenylamid, Sulfophenylbibenzamid, $C_{40}H_{15}NS_2O_8, = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5S_2O_4 \\ 2 . C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} N$, erhält man durch Behandeln der vorhergehenden Silberverbindung mit Benzoylchlorid. Man zieht mit Aether aus, der die Verbindung beim Verdunsten in wenig stumpfen Rhomben oder schönen Prismen abscheidet. Die Krystalle schmelzen bei 105° C. In Ammoniak sind sie nur wenig löslich. In Aether lösen sie sich bei 100° C. leicht.

Cumylbenzoylsulfophenylamid: $C_{46}H_{21}NS_2O_8 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{20}H_{11}O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} N$. Das Silbersulfophenylbenzamid giebt bei der Behandlung mit Cumylchlorid diese Verbindung, welche man mit kochendem Aether auszieht und beim Verdunsten in verfilzten Prismen krystallisirt erhält.

Benzoylacetoxylsulfophenylamid, $C_{30}H_{13}NO_8S_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} N$, wird durch Einwirkung von Acetoxylchlorid auf Silbersulfophenylbenzamid erhalten. Die Einwirkung ist schon in der Kälte lebhaft. Man erhält die neue Verbindung durch Ausziehen mit kochendem Aether beim Erkalten der Lösung in kleinen glänzenden Krystallen.

Verwandlungen dieser Amide mit Phosphorperchlorid.

Benzoylsulfophenylamidylchlorür: $C_{26}H_{10}NS_2O_4Cl = (C_{14}H_5) . (C_{12}H_5S_2O_4)NCl$ (Gerhardt). Das Benzoylsulfophenylamid wird nicht in der Kälte, aber beim Erwärmen von Phosphorperchlorid angegriffen; erwärmt man nicht höher als 150 bis 160° C., so entweichen Salzsäure und Phosphoroxychlorid und der flüssige Retorteninhalt erstarrt beim Erkalten in einer Kältemischung zu schönen Krystalltafeln. Das so erhaltene Chlorür lässt sich nur schwierig rein darstellen. Es raucht an der Luft und verbrennt angezündet mit grüner Flamme. Es riecht stechend, und wird von Wasser in Salzsäure und Benzoylsulfophenylamid zersetzt. Seine Entstehung erklärt sich nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{26}H_{11}NS_2O_6}_{\text{Benzoylsulfophenylamid}} + PCl_5 = \underbrace{C_{26}H_{10}NS_2O_4Cl}_{\text{Benzoylsulfophenylamidylchlorür}} + PCl_3O_2 + HCl.$$

Digitized by Google

Die Zusammensetzung dieses Körpers wurde nicht durch die Analyse, sondern aus seiner Bildungsweise und seinen Zersetzungen erschlossen.

Bei der trockenen Destillation zersetzt sich das Chlorür entsprechend folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{12}H_5 \,.\, S_2O_4 \,.\, C_{14}H_5 \,.\, N Cl}_{\text{Benzoylsulfophenylamidylchlorür}} = \underbrace{C_{14}H_5N}_{\text{Benzonitril}} + \underbrace{C_{12}H_5S_2O_4Cl}_{\text{Sulfophenylchlorid}}.$$

Wird es mit kohlensaurem Ammoniak im Mörser zerrieben, so verwandelt es sich, wie die Chloride der Säureradicale, in ein neutrales Diamid — Benzoylsulfophenylamidylamid — von der Formel $C_{26}H_{12}N_2S_2O_4 = (C_{14}H_5)(C_{12}H_5 \,.\, S_2O_4)H_2N_2$, worin $C_{12}H_5S_2O_4$ als dreiatomiges Radical angenommen ist.

Dieses Diamid wird durch Waschen mit Wasser von dem gleichzeitig entstandenen Salmiak befreit und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. In wässerigem Ammoniak ist es sehr wenig löslich und wird durch Salzsäure wieder gefällt. Die Bildung dieses Diamids erklärt sich durch die Gleichung:

$$\underbrace{C_{26}H_{10}NS_2O_4Cl}_{\text{Benzoylsulfophenyl-amidylchlorür}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{26}H_{12}N_2S_2O_4}_{\text{Benzoylsulfophenyl-amidylamid}} + NH_4Cl.$$

Sulfophenylamidylchlorür: $C_{12}H_6NS_2O_2Cl$. Beim Erhitzen einer Mischung von Sulfophenylamid und Phosphorperchlorid auf 150° C. findet eine reichliche Entwickelung von Salzsäure statt und nachdem das Phosphoroxychlorid verdampft ist, erstarrt der flüssige Retorteninhalt beim Erkalten zu voluminösen Prismen. Wasser zersetzt die Verbindung heftig in Sulfophenylamid und Salzsäure, ebenso Alkohol und selbst wasserfreier Aether scheint sie zu verändern.

Die Entstehung des Chlorürs erklärt sich nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{12}H_7NS_2O_4}_{\text{Sulfophenylamid}} + PCl_5 = \underbrace{C_{12}H_6NS_2O_2Cl}_{\text{Sulfophenylamidylchlorür}} + PCl_3O_2 + HCl.$$

Gegen Ammoniak verhält sich das Chlorür wie die Chloride der Säureradicale. Vermischt man es mit kohlensaurem Ammoniak im Porcellanmörser und erwärmt gelinde, so löst sich auf Zusatz von Wasser und unter Aufbrausen Alles auf.

Durch Salzsäure wird aus der Lösung ein Diamid (welches man Sulfophenylamidylamid nennen kann) als krystallinisches Pulver gefällt. Es ist leicht in kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Es reagirt sauer und zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen. Mit den Alkalien bildet es sehr lösliche, mit Baryt und Silberoxyd kaum lösliche Verbindungen. Die Zusammensetzung des Sulfophenylamidylamids ist den Analysen zufolge: $C_{12}H_8N_2S_2O_2$, und seine Entstehung erklärt sich zufolge der Gleichung:

$$\underbrace{C_{12}H_6NS_2O_2Cl}_{\text{Sulfophenylamidylchlorür}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{12}H_8N_2S_2O_2}_{\text{Sulfophenylamidylamid}} + NH_4Cl.$$

Fittig erhielt bei der Behandlung von Sulfophenylamid mit Phosphorchlorid von obigen abweichende Resultate.

Bisulfophenylsäure.

Bisulfobenzolsäure. Zweibasische Säure, Formel $C_{12}H_6S_4O_{12}$ oder $2HO . C_{12}H_4S_2O_{10}$. Von Hofmann und Buckton[1]) entdeckt. Sie bildet sich bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzonitril, oder auf Sulfophenylsäure. Am besten wird die Bisulfophenylsäure aus der Sulfophenylsäure dargestellt, indem man diese letztere, wie sie durch Zersetzung des Kupfersalzes und Eindampfen des Filtrats bis zur anfangenden Bräunung erhalten ist, mit dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure in einer Retorte zwei Stunden bei Siedtemperatur erhält, dann die dunkelgefärbte Säure mit Bleioxyd sättigt, und das gereinigte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so erhaltene farblose Flüssigkeit giebt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, nach dem Abdampfen ein unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes sehr beständiges Salz, bisulfophenylsauren Baryt: $2BaO . C_{14}H_4S_4O_{10}$ oder $C_{14}H_4Ba_2S_4O_{12}$.

Weniger leicht erhält man die Säure rein durch einige Zeit andauerndes Erhitzen von Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure; wird die so erhaltene glasige Masse mit Bleioxyd gesättigt, so wird beim Verdampfen der Flüssigkeit zuerst sulfobenzoësaures Salz erhalten, und erst aus der Mutterlauge, aber weniger leicht rein das bisulfobenzolsaure Salz.

Sulfobenzid.

Sulfobenzol, *Phénylure phényl-sulfureux*, *Phényl de sulfophényle.* Formel: $C_{12}H_5 . SO_2$ oder vielmehr $C_{24}H_{10}S_2O_4 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5 . S_2O_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5 . SO_2\\C_{12}H_5 . SO_2\end{matrix}\right\}$. Entdeckt von Mitscherlich. Es entsteht aus dem Benzol durch Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure:

$$\underbrace{2\,C_{12}H_6}_{\text{Benzol}} + S_2O_6 = \underbrace{C_{24}H_{10}S_2O_4}_{\text{Sulfobenzid}} + 2\,HO.$$

Man löst Benzol in wasserfreier Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure auf, verdünnt mit viel Wasser, wobei das Sulfobenzid krystallinisch niederfällt, während die gleichzeitig entstandene Sulfophenylsäure gelöst bleibt. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser ab, krystallisirt ihn aus Aether um und kann ihn endlich noch durch Destillation reinigen.

Es bildet schön weisse, seidenglänzende, stark lichtbrechende rhombische Tafeln, schmilzt bei 100° C. (Mitscherlich), bei 115° C. (Gericke), und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse. Es kocht zwischen 360° und 440° C. und destillirt unzersetzt über. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser fast nicht, wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist, sowie in Aethe. löslich. Von verdünnter Schwefelsäure oder verdünnter Salpetersäure wird es in der Wärme gelöst und beim Erkalten wieder krystallinisch abgeschieden; von concentrirter Salpetersäure wird es zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen unter Schwärzung und Bildung

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 157; Liebig u. Kopp, Jahresber. 1856, S. 516.

Digitized by Google

von Sulfophenylsäure. Durch alkoholische Kalilösung wird es selbst bei 180° C. nicht verändert. Chlor verwandelt es, besonders im Licht oder in der Hitze, in Bichlorosulfobenzid. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in Nitrosulfo- und Binitrosulfobenzid.

Nitrosulfobenzid.

Nitrosulfobenzol. Formel: $C_{24}H_9(NO_4)S_2O_4$ (Gericke). Die Lösung von Sulfobenzid in kochender rauchender Salpetersäure scheidet es auf Zusatz von Wasser gemengt mit Binitrosulfobenzid aus, welch' letzteres durch seine Schwerlöslichkeit in kochendem Weingeist leicht davon zu trennen ist. Aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung scheidet sich das Nitrosulfobenzid beim Erkalten als honiggelbe schmierige Masse aus, die in der Kälte fest wird, bei 90° bis 92° C. schmilzt und bei 250° C. sich völlig zersetzt. Kaltes Wasser löst es nicht, kochendes Wasser sehr wenig, Aether aber leicht. Schwefelsäure und Salzsäure lösen es nicht, wohl aber Salpetersäure; kaustische und kohlensaure Alkalien lösen in der Wärme geringe Mengen davon. In weingeistiger Lösung wird es von Schwefelammonium blutroth gefärbt und verwandelt sich unter Abscheidung von Schwefel in

Amidosulfobenzid.

Amidosulfobenzol. Formel: $C_{24}H_9(NH_2)S_2O_4$ (Gericke). Uebersättigt man nach Abscheidung des Schwefels die Lösung mit Salzsäure, filtrirt und setzt Kali zu, so scheidet sich das Amidosulfobenzid als gelblich weisser Niederschlag ab, welcher durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Kali zu reinigen ist.

Es bildet kleine, vierseitige mikroskopische Prismen, ist sehr wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol löslich, schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und verbrennt mit stark russender Flamme. Es färbt sich beim Trocknen zwischen Papier dunkler.

Es vereinigt sich nach Art der Basen mit Säuren.

Das salzsaure Amidosulfobenzid, $C_{24}H_9(NH_2)S_2O_4 . HCl$, krystallisirt in röthlichen, gut ausgebildeten, vierseitigen Prismen. Es schmilzt bei etwa 90° C. und erstarrt unkrystallinisch. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit rother Farbe; beim Erhitzen der wässerigen Lösung erfolgt theilweise Zersetzung. Mit Platinchlorid erhält man einen gelblich braunen amorphen Niederschlag von der Formel $C_{24}H_9(NH_2)S_2O_4 . HCl + PtCl_2$ (Gericke). Er ist in Weingeist schon in der Kälte löslich, nicht in kaltem Wasser; kochendes Wasser zersetzt denselben.

Binitrosulfobenzid.

Binitrosulfobenzol. Formel: $C_{24}H_8(NO_4)_2S_2O_4$ (Gericke). Es wird entweder durch anhaltendes Kochen von Sulfobenzid mit rauchender Salpetersäure, oder besser mittelst eines Gemenges von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten.

Es bildet sehr kleine, weisse, seidenglänzende rhombische Tafeln, schmilzt bei 164° C. und erstarrt strahlig krystallinisch, sublimirt unzersetzt über 320° C. Es ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether selbst in der Wärme nur wenig löslich. Concentrirte Salpetersäure löst es, verdünnte Säuren lösen es nicht; von Salzsäure und

Digitized by Google

chlorsaurem Kali, kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es nicht verändert, Schwefelammonium zersetzt es.

Biamidosulfobenzid.

Formel: $C_{24}H_8(NH_2)_2S_2O_4$ (Gericke). Es entsteht aus Binitrosulfobenzid durch Behandlung mit Schwefelammonium. Kali fällt es aus der salzsauren Lösung gelblich weiss, doch färbt es sich bald dunkler. Es krystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen, die leicht schmelzen, ist in Wasser und Weingeist in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, nicht in Alkalien. Mit den Säuren vereinigt es sich zu Salzen.

Das salzsaure Biamidosulfobenzid, $C_{24}H_8(NH_2)_2S_2O_4 + 2HCl$, krystallisirt in langen, vierseitigen rhombischen Prismen von röthlicher Farbe, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Salzsaures Biamidosulfobenzid-Platinchlorid, $C_{24}H_8(NH_2)_2S_2O_4 . 2HCl + 2PtCl_2$, fällt als braunrother, nicht deutlich krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung des vorhergehenden Salzes nieder; Weingeist löst es, Wasser in der Kälte nicht.

Sulfobenzidbichlorid.

Formel: $C_{24}H_8Cl_2S_2O_4 + 2HCl$. Es entsteht bei der Einwirkung von Chlorgas auf Sulfobenzid schon in der Kälte, besonders im Sonnenlicht, doch ist es zur Darstellung desselben besser, das Chlorgas über geschmolzenes Sulfobenzid zu leiten, wobei die Verbindung in gelben öligen Tropfen überdestillirt.

Es ist eine schwere Flüssigkeit, die nicht auf Lackmus reagirt, an der Luft Feuchtigkeit anzieht, dem Sulfophenylchlorid ähnlich riecht und unangenehm scharf schmeckt. Sie destillirt unzersetzt bei etwa 150° C. Alkalien, Schwefelsäure und Salzsäure lösen sie im verdünnten Zustande nicht; Salpetersäure entwickelt rothe Dämpfe, mit Jodkalium erwärmt, entsteht eine blutrothe ölige Flüssigkeit.

Bichlorsulfobenzid.

Formel: $C_{24}H_4Cl_2S_2O_4$ (Gericke). Das Sulfobenzidbichlorid verliert bei raschem Erhitzen oder durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung 2 Aeq. Chlorwasserstoffsäure und geht in Bichlorsulfobenzid über. In ersterem Falle scheidet es sich im Retortenhalse in gelben Krystallen ab; aus der alkoholischen Kalilösung krystallisirt es beim Erkalten. Zur Reinigung wird es mit Wasser gewaschen, und aus kochendem Weingeist und Aether umkrystallisirt.

Es bildet farblose Krystalle, die unter dem Mikroskop als lange Spiesse sich darstellen, schmilzt bei etwa 152° C., erstarrt wieder krystallinisch und sublimirt schon weit unter dem Schmelzpunkte. Es ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, wird aber bei der Destillation mit alkoholischer Kalilösung zersetzt, wobei als flüchtiges Product nur Sulfobenzid auftritt. *A. S.*

Benzoläther, Benzolalkohol, s. unter Benzoylwasserstoff, Abkömmlinge.

Benzolin, syn. mit Amarin s. d. unter Benzoylwasserstoff, Abkömmlinge.

Digitized by Google

Benzolon, von Rochleder entdeckt, entsteht durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Hydrobenzamid (s. unter Benzoylwasserstoff, Verwandlungen).

Benzolschwefelsäure s. **Sulfophenylsäure** unter Benzol, Abkömmlinge S. 880.

Benzomilchsäure. Formel: $HO . C_{20}H_9O_7$. Entdeckt von Socoloff und Strecker [1]), genauer untersucht von Strecker [2]).

Der Entstehung und Zersetzung der Benzomilchsäure zufolge kann sie als eine mit Milchsäure gepaarte Benzoësäure angesehen werden. Sie gleicht in ihrem Verhalten mehr letzterer Säure als ersterer, und steht ihr so nahe wie die Nitrobenzoësäure oder Chlorbenzoësäure. Man kann hiernach annehmen, dass sie als Radical ein secundäres Benzoyl enthält, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Lactyl, $C_6H_5O_4$, ersetzt ist. Doch kann man sie auch von der Milchsäure ableiten, wenn man in dieser Säure, wie Brünings neuere Versuche es andeuten, das Radical $C_6H_4O_2$ annimmt. Man hätte also hiernach zwischen folgenden Formeln zu wählen:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(C_6H_5O_4)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ C_{14}H_5O_2 . H \end{matrix}\right\} O_4.$$

Jedenfalls ist die Benzomilchsäure der Benzoglycolsäure analog und besitzt eine entsprechende Constitution.

Zur Darstellung dieser Säure erhitzt man ein Gemenge von 10 Thln. syrupdicker Milchsäure und 14 Thln. Benzoësäure in einer Retorte im Oelbade längere Zeit auf 150° C., steigert hierauf die Temperatur auf 200° C. und unterhält diesselbe einige Stunden lang. Es destillirt hierbei Wasser über, nebst einem Theil Benzoësäure. Der geschmolzene, schwach braun gefärbte Inhalt der Retorte erstarrt beim Erkalten langsam zu einer krystallinischen Masse. Diese enthält neben Benzomilchsäure stets unveränderte Benzoësäure, welche man durch partielle Sättigung mit kohlensaurem Natron trennt. Die Benzomilchsäure vereinigt sich hierbei zuerst mit dem Alkali, die Benzoësäure bleibt frei und lässt sich theils durch Abfiltriren, vollständig durch Schütteln der Lösung mit Aether von dem gelösten benzomilchsauren Natron trennen. Die wässerige Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure farblose Krystalle von Benzomilchsäure ab, die durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt werden.

Die Benzomilchsäure bildet farblose, bald tafelförmige, bald spiessige Krystalle, die sich etwas fettig anfühlen. Sie schmilzt bei 112° C., und erstarrt beim Erkalten erst nach längerer Zeit krystallinisch. Beim Erhitzen auf 100° bis 120° C. sublimirt sie nicht, aber beim stärkeren Erhitzen kocht sie, und es sublimirt hierbei, wie es scheint, unveränderte Säure. Sie löst sich in 400 Thln. kaltem, leichter in kochendem Wasser. Ueberschüssige Säure schmilzt in kochendem Wasser. Beim Erkalten wird die Lösung milchig und klärt sich nur langsam unter Abscheidung von Krystallen. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich; Aether entzieht sie beim Schütteln der wässerigen Lösung.

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 48; — 2) Ebend. Bd. XCI, S. 359; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 321; Pharm. Centralbl. 1854, S. 870.

Digitized by Google

Beim längeren Kochen mit Wasser, schneller in Gegenwart verdünnter Säuren, zerfällt die Benzomilchsäure in Benzoësäure und Milchsäure:

$$\underbrace{2\,(C_{20}H_{10}O_8)}_{\text{Benzomilchsäure}} + 4\,HO = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Milchsäure}} + 2\,\underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure.}}$$

Die Benzomilchsäure bildet mit den meisten Basen in Wasser lösliche, krystallisirbare Salze, die mit den benzoësauren Salzen Aehnlichkeit besitzen.

Benzomilchsaurer Baryt $BaO.C_{20}H_9O_7 + 6\,aq.$ krystallisirt in glänzenden, dünnen, sechsseitigen Blättchen, die bei 100° C. das Krystallwasser verlieren.

Benzomilchsaures Natron schiesst aus kochendem Alkohol in farblosen glänzenden Nadeln an.

Benzomilchsaures Silberoxyd, $AgO.C_{20}H_9O_7$, wird durch doppelte Zersetzung als farbloser, flockiger Niederschlag erhalten, der aus kochendem Wasser beim Erkalten in feinen Nadeln auskrystallisirt.

A. S.

Benzon[1]), Benzophenon, Phenylbenzoyl, das Keton der Benzoësäure, Formel: $C_{26}H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}$. Es bildet sich bei der trockenen Destillation von benzoësaurem Kalk:

$$\underbrace{(2\,CaO.C_{14}H_5O_3)}_{\text{Benzoësaurer Kalk}} = \underbrace{C_{26}H_{10}O_2}_{\text{Benzon}} + 2\,(CaO.CO_2);$$

in unreinem Zustande erhielt es Péligot, während Chancel später die Eigenschaften desselben in reinem Zustande zuerst kennen lehrte.

Das bei der trockenen Destillation von benzoësaurem Kalk (der vorher gut getrocknet und mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes gebranntem Kalk gemischt in einer eisernen Quecksilberflasche erhitzt wird) auftretende flüssige Destillat enthält neben Benzon auch Benzol, Bittermandelöl und feste Kohlenwasserstoffe. Man bringt es in eine tubulirte Retorte und erhitzt, wobei anfangs Benzol übergeht; der Siedepunkt steigt hierauf ziemlich rasch; sobald er 315° C. beträgt, wechselt man die Vorlage und fängt den zwischen 315° C. und 325° C. übergehenden Antheil für sich auf. Das Destillat erstarrt nach kurzer Zeit und besteht aus ziemlich reinem Benzon; durch mehrmaliges Krystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aether erhält man es völlig rein. Von 1 Kilogramm benzoësaurem Kalk erhält man hierbei 250 Gramm reines Benzon.

Das Benzon bildet schöne farblose, vollkommen durchsichtige Krystalle des rhombischen Systems (beob. Combination $\infty P, P$. Neigung der Flächen: $\infty P : \infty P = 99°$, $\infty P : P = 135°\,30'$). Die Krystalle werden oft von beträchtlicher Grösse erhalten.

Es schmilzt bei 46° C. zu einem erst beim Schütteln erstarrenden Oel (Péligot erhielt es nur im flüssigen Zustande), siedet bei 315° C. und destillirt ohne Veränderung. Sein Dampf ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Es besitzt einen starken, ange-

---

[1]) Literatur: Péligot, Annal. de chim. et de phys. [2] T. LVI, p. 59; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 39; Poggend. Annal. Bd. XXXVI, S. 69. — Chancel, Compt. rend. de l'Acad. T. XVIII, p. 83; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 252; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 25.

Digitized by Google

ehmen, dem des Benzoëäthers ähnlichen Geruch. Am leichtesten löst s sich in Aether, weniger in Alkohol, nicht in Wasser. In concentrirter Schwefelsäure und in Salpetersäure löst es sich reichlich und ird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Man kann diese äuren zur Reinigung des rohen Benzons mit Vortheil anwenden.

Beim Erhitzen mit Natron-Kalk auf etwa 260° C. zerfällt es in benoësaures Natron und Benzol ohne eine Spur von Wasserstoff zu entickeln:

$$\underbrace{(C_{14}H_5O_2 . C_{12}H_5)}_{\text{Benzon}} + NaO.HO = \underbrace{NaO.C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësaures Kali}} + \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol.}}$$

Rauchende Salpetersäure verwandelt beim Erwärmen das Benzon Binitrobenzon.

Binitrobenzon, Binitrobenzophenon, $C_{26}H_8(NO_4)_2O_2$ Chancel). Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure verwanelt das Benzon sich in ein dickes Oel, welches nur langsam fest ird. In Aether löst es sich leicht auf, und scheidet sich fast ugenblicklich in Gestalt eines schwach gelblichen krystallinischen ulvers ab.

Durch Behandlung mit Reductionsmitteln verwandelt sich das Biitrobenzon in Diphenylharnstoff (Flavin):

$$\underbrace{C_{26}H_8(NO_4)_2O_2}_{\text{Binitrobenzon}} + 12\,HS = \underbrace{C_{26}H_{12}N_2O_2}_{\text{Diphenylharnstoff}} + 8\,HO + 12\,S.$$

A. S.

Benzonitril. Stickstoffbenzoyl. Cyanphenyl. Pheylcyanür. Das Nitril der Benzoësäure, (1844) von Fehling [1]) s Zersetzungsproduct des benzoësauren Ammoniaks erhalten und unrsucht. Seine empirische Formel ist $C_{14}H_5N$; es kann daher als die tickstoffverbindung des sauerstofffreien Benzoyls $C_{14}H_5$ betrachtet weren; wahrscheinlicher ist es als $C_{12}H_5C_2N = C_{12}H_5.Cy$ anzusehen, ıs ist Phenylcyanür; jedenfalls steht es zu der Benzoësäure in derselen Beziehung wie das Methylcyanür (C_2H_3Cy) zur Essigsäure, das ethylcyanür (C_4H_5Cy) zur Propionsäure und so fort (s. Nitrile).

Nachdem das Benzonitril zuerst durch trockene Destillation des enzoësauren Ammoniaks für sich erhalten war, fand man, dass es aus esem Salz wie aus dem Benzamid durch Einwirkung von kaustischem aryt oder Kalk in der Hitze, oder von wasserfreier Phosphorsäure, sowie ıch durch schwaches Glühen des Benzamids für sich erhalten werden önne. Die Bildung beruht hier immer auf Entziehung oder Abscheiung der Elemente des Wassers:

$$\underbrace{NH_4O . C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësaures Ammoniumoxyd}} = \underbrace{C_{14}H_5N}_{\text{Benzonitril}} + 4\,HO$$

$$\underbrace{C_{14}H_5O_2 . H_2N}_{\text{Benzamid}} = \underbrace{C_{14}H_5N} + 2\,HO.$$

Weiter findet sich das Nitril unter den Producten der trockenen Destillation von Hippursäure (Limpricht und Uslar); es bildet sich ei Einwirkung von Zinkchlorid auf Hippursäure (Gössmann), sowie

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 91.

Digitized by Google

beim Erhitzen von Rhodankalium mit Benzoylchlorid, im letzteren Fall neben Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff (Limpricht):

$$\underbrace{2\,(C_{14}H_5O_2\,.\,Cl)}_{\text{Benzoylchlorid.}} + \underbrace{2\,(KC_2NS_2)}_{\text{Rhodankalium.}} = \underbrace{2\,C_{14}H_5N}_{\text{Benzonitril.}}$$
$$+\ 2\,KCl + C_2O_4 + C_2S_4.$$

Auch bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxamid (Chiozza[1]) oder auf Benzamid-Quecksilberoxyd bildet sich Benzonitril, sowie weiter beim Erhitzen von Benzamid mit Kalium (wobei zugleich Cyankalium entstehen soll), beim Zusammenschmelzen desselben mit Benzoësäureanhydrid, und bei der Zersetzung von Sulfobenzamid (siehe unten) mit Quecksilberoxyd:

$$\underbrace{C_{14}H_5O_2\,.\,Cl}_{\text{Benzoylchorid}} + \underbrace{C_4H_4N_2O_4}_{\text{Oxamid}} = HCl + \underbrace{C_{14}H_5N}_{\text{Benzonitril}} + CyH$$
$$+\ C_2O_4 + 2\,HO.$$

$$\underbrace{C_{14}H_5O_2.Cl}_{} + \underbrace{C_{14}H_6NO\,.\,HgO}_{\text{Benzamid-Quecksilberoxyd}} = HgCl + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + C_{14}H_5N$$

$$\underbrace{C_{14}H_7O_2N}_{\text{Benzamid}} + \underbrace{2\,.\,C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësäure-Anhydrid}} = \underbrace{2\,.\,C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoesäure-Hydrat}} + C_{14}H_5N.$$

$$\underbrace{C_{14}H_7NS_2}_{\text{Sulfobenzamid}} + 2\,HgO = C_{14}H_5N + 2\,HgS + 2\,HO.$$

Es bildet sich auch durch trockene Destillation der beim längeren Sieden von Chlorbenzoyl mit cyansaurem Kali erhaltenen braunen breiartigen Masse; so wie in geringer Menge beim Erhitzen von wasserfreier Benzoësäure mit Schwefelcyankalium oder cyansaurem Kali (Schiff).

Auch bei der trockenen Destillation von Benzoylsulfophenylamidchlorür bildet sich Benzonitril (s. S. 885).

Zur Darstellung des Benzonitrils aus benzoësaurem Ammoniak wird das trockne Salz in einer Retorte mit Vorlage destillirt, und diese Operation mehrere Male wiederholt. Sobald das Salz beim Erhitzen geschmolzen ist, setzt sich bald unter reichlicher Entbindung von freiem Ammoniak im Hals der Retorte ein Sublimat ab, und zuletzt, etwa nach einer Stunde, gehen in die Vorlage nebst Wasser auch Oeltropfen über, welche einen starken Bittermandelölgeruch besitzen. Man erhält mehr davon, wenn man die ganze in der Vorlage und dem Retortenhals condensirte feste Masse in Wasser löst, die Lösung, der man ein wenig kohlensaures Ammoniak zugesetzt hat, in die Retorte zurückgiesst und mit gut abgekühlter Vorlage destillirt. Mit dem Wasser destillirt dann gleich anfangs jenes Oel über. Man hebt, sobald Nichts mehr davon übergeht, dasselbe ab, bringt darauf den in der Retorte befindlichen Rückstand vollends zur Trockne, sublimirt aufs Neue, und wiederholt die ganze Operation viele Male. Aus 12 Unzen Benzoësäure konnte man auf diese Weise in 5 Tagen mehrere Unzen unreines Benzonitril erhalten. Zur weiteren Reinigung desselben wird es mit etwas salz-

---

[1]) Chim. organ. par Gerhardt T. III, p. 262.

Digitized by Google

säurehaltigem Wasser geschüttelt, dann noch einige Male mit reinem Wasser gewaschen, über Clorcalcium getrocknet und destillirt.

Nach Laurent und Chancel[1]) wird es leichter erhalten, wenn man die Dämpfe von benzoesaurem Ammoniak über erhitzten kaustischen Baryt leitet, der dabei unter Aufnahme von Wasser rothglühend wird.

Nach Hofmann und Buckton wird es durch Destillation des benzoësauren Ammoniaks oder des Benzamids über wasserfreie Phosphorsäure leichter als beim Destilliren für sich erhalten.

Aus Hippursäure wird es bei der Destillation für sich, besser bei der Destillation der Säure mit Zinkchlorid[2]) dargestellt; hierzu wird 1 Gewichtstheil trockener Hippursäure mit einem gleichen Volum Quarzsand gemengt, mit 2 Gewichtstheilen festem, möglichst entwässertem Zinkchlorid in einem erwärmten Mörser gemischt und dann in einer trocknen Retorte rasch auf 300° C. erhitzt, aber die Temperatur nicht über 350° C. gesteigert; es bildet sich hier Benzonitril neben Kohlensäure (Kohlenoxyd?); ein Theil der Säure zerfällt aber in Benzoësäure und Glycocoll, und in Folge der Zerstörung des letzteren bildet sich etwas Chlorammonium und ein wenig Kohle wird abgeschieden. Nach Gössmann wurden aus 100 Grm. Hippursäure, 33 bis 40 Grm. Benzonitril erhalten (der Rechnung nach hätten 57 Grm. erhalten werden können); demnach ist diese Methode zweckmässig, wenn man Hippursäure verwenden kann.

Das reine Benzonitril ist eine klare farblose Flüssigkeit von starkem, aber angenehmen bittermandelölartigem Geruch und brennendem Geschmack. Sein specif. Gewicht ist 1,0073 bei 15° C. (Fehling) 1,023 bei 0°; 1,0084 bei 16,8° C. (Kopp); seine Ausdehnung (zwischen 10° und 169°), berechnet sich, das Volumen bei 0° = 1 gesetzt, nach

$$V = 1 + 0{,}0009338\, t - 0{,}00000030722\, t^2 + 0{,}0000000057960\, t^3.$$

Es dehnt sich daher stärker aus als Wasser und wird beim Erwärmen leichter als dieses. Sein Lichtbrechungscoëfficient ist = 1,503. Es siedet bei 191° C. (191,6° bei 733 Mm. Kopp); das specif. Gewicht des Dampfes ist 3,61, entsprechend einer Verdichtung auf 4 Volumen. Es ist entzündlich und brennt erwärmt mit leuchtender Flamme. Es löst beim Erhitzen Schwefel, der sich beim Erkalten in flachen Prismen herauskrystallisirt.

Das Benzonitril löst sich wenig in kaltem Wasser, theilt demselben jedoch seinen Geruch mit; 100 Thle. kochendes Wasser nehmen 1 Thl. davon auf und bilden damit eine wenig trübe Flüssigkeit, welche beim Erkalten das Nitril in ölartigen Tropfen wieder absetzt. Mit Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen mischbar.

Kalilauge verändert das Benzonitril in der Kälte nicht; wird es aber damit gekocht, so findet reichliche Ammoniak-Entwickelung statt und in der Flüssigkeit findet sich Benzoësäure an Kali gebunden. Dieselbe Umsetzung des Benzonitrils in Benzoësäure und Ammoniak durch Assimilation von 3 Aeq. Wasser bewirken verdünnte Säuren. Sie geht nach folgender Gleichung von Statten:

$$\underbrace{C_{14}H_5N}_{\text{Benzonitril}} + 4\,HO + HO.SO_3 = \underbrace{HO.C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësäure}} + NH_4O.SO_3.$$

[1]) Compt. rend. p. Laurent et Gerhardt 1849, p. 117; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 327. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 73; Chem. Centralbl. 1857, S. 48; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 500.

Digitized by Google

Wird Benzonitril mit rauchender Salpetersäure nur kurze Zeit lang gelinde erwärmt (wobei es sehr darauf ankommt nicht zu lange zu erhitzen) und die Lösung darauf mit Wasser verdünnt, so schlägt sich ein fester weisser Körper, das

Nitrobenzonitril: $C_{14}H_4N_2O_4 = C_{14}(H_4 . NO_4)N$ oder $C_{12}(H_5 . NO_4) . Cy$ nieder. Dasselbe ist in Säuren löslich und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Auch heisses Wasser löst die Verbindung in beträchtlicher Menge auf, setzt sie aber beim Erkalten in kleinen weissen seidenglänzenden Nadeln wieder ab. Beim Erhitzen giebt sie einen stark zum Husten reizenden Dampf aus und hinterlässt Kohle. Durch Kochen mit Säuren und Alkalien wird sie, analog dem Benzonitril, in Nitrobenzoësäure und Ammoniak verwandelt (Gerland). Diese Verbindung lässt sich nicht durch trockene Destillation von nitrobenzoësaurem Ammoniak gewinnen, indem hierbei als Zersetzungsproduct nur Nitrobenzamid auftritt (s. Benzamid S. 816).

Kalium zersetzt das Benzonitril und färbt es dabei carmoisinroth; werden beide Körper zu gleichen Aequivalenten in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 240° C. erhitzt, so bildet sich ein Sublimat von feinen Krystallen. Die erhitzte Masse giebt an Wasser Cyankalium ab und der Rückstand giebt bei der Destillation ein gefärbtes, etwas nach Kreosot riechendes Oel, dem einige Krystalle eingemengt sind, die sich weder in Alkohol noch in Aether lösen. Ob Phenyl unter diesen nicht weiter untersuchten Producten sich findet, ist noch nicht bestimmt nachgewiesen (Bingley[1]).

Rauchende Schwefelsäure mischt sich mit Benzonitril ohne starke Wärmeentwickelung, beim stärkeren Erhitzen entwickelt sich Gas, schweflige Säure entweicht, während Benzoësäure sublimirt und Kohle sich abscheidet; wird hierbei noch einige Zeit erhitzt, so enthält der Rückstand Benzoëschwefelsäure (s. d. Art.) und Bisulfobenzolsäure (s. Benzol S. 884) (Hofmann und Buckton).

Das Benzonitril geht mit Schwefelwasserstoff direct eine Verbindung ein; sie entsteht, wenn eine schwach ammoniakalische Alkohollösung desselben mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt wird. Die Lösung färbt sich dabei dunkelgelb; wenn man sie bis zum Viertel ihres Volumens verdampft und darauf mit Wasser versetzt, so schlagen sich reichliche Flocken einer schwefelgelben Substanz nieder, welche in kochendem Wasser vollkommen löslich ist, und beim langsamen Erkalten in langen schwefelgelben Nadeln anschiesst (Cahours). Diese Verbindung ist nach der empirischen Formel $C_{14}H_7NS_2$ zusammengesetzt, und lässt sich demnach entweder als Benzamid betrachten worin die beiden Sauerstoffäquivalente durch Schwefel vertreten sind, also ein Sulfobenzamid oder Benzoylsulfidamid $= C_{14}H_5S_2 . H_2N$, oder als eine Verbindung von Benzonitril mit Schwefelwasserstoff $= C_{12}H_5 . Cy + 2 HS$. Cahours nennt sie geschwefeltes Benzamid (*Benzamid sulfuré*).

Durch Quecksilberoxyd wird diese Verbindung zersetzt, indem sich Schwefelquecksilber bildet und Benzonitril regenerirt wird. Kalium zerlegt sie unter Bildung von Schwefelkalium und Cyankalium.

Ein Chlorbenzonitril, gechlortes Benzonitril, $C_{14}H_4ClN$

[1]) Chem. Gaz. 1854, p. 329. Pharm. Centralbl. 1854, S. 767. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 320.

Digitized by Google

st noch nicht direct dargestellt; es bildet sich aber bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Sulfobenzamid oder Sulfobenzaminsäure (S. 856 u. 857), und ist das Hauptproduct dieser Zersetzung. Man erhält es durch Destillation der genannten Körper; das Destillat wird mit Kalilauge gemischt rectificirt; hierbei destillirt das Chlorbenzonitril mit den Wasserdämpfen über, und setzt sich in der Vorlage in Krystallen ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether wird es in grossen farblosen Prismen erhalten. Diese zeigen den Geruch des Bittermandelöls, sie lösen sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol oder Aether; das Chlorbenzonitril schmilzt unter 40° C., und erstarrt bei 36° C.; es verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller bei schwachem Erwärmen; beim Kochen mit Wasser verflüchtigt es sich mit dessen Dämpfen. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salpetersäure verwandelt es sich in Chlorbenzoësäure; mit Ammoniak in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° C. erhitzt, geht es in Chlorbenzamid über (Limpricht). *Fe.*

Benzophenid[1]), Benzoësaures Phenyloxyd, Benzoësäure-Carbolsäure, Benzoëoxyd: $C_{26}H_{10}O_4 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} O_2$. Es wurde zuerst von Ettling durch trockene Destillation von benzoësaurem Kupferoxyd erhalten, und nach der Formel $C_{14}H_5O_2$ zusammengesetzt angenommen; Berzelius hielt es für ein niedrigeres Oxyd des Radicals der Benzoësäure ($C_{14}H_5$) und nannte es daher Benzoëoxyd; Gerhardt erhielt es durch Destillation der Benzosalicylsäure und hielt es für das Radical Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$. List und Limpricht zeigten endlich, dass der von den vorhergehenden Chemikern beschriebene Körper mit dem schon früher von Laurent und Gerhardt dargestellten Benzophenid identisch ist.

Man stellt dasselbe am leichtesten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenyloxydhydrat dar, wobei sich Salzsäure entwickelt (Laurent und Gerhardt). Statt des Phenyloxydhydrats wendete Scrougham hierbei Phenyloxyd-Kali an:

$$\underbrace{C_{14}H_5O_2Cl}_{\text{Benzoylchlorid}} + \underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylhydrat}} = \underbrace{C_{26}H_{10}O_4}_{\text{Benzophenid.}} + HCl$$

Die Mischung beider Stoffe zu gleichen Aequivalenten wird so lange erwärmt als sich noch Salzsäure entwickelt, und die nach dem Erkalten erstarrte Masse mit Aetherweingeist behandelt, der sie löst und beim Erkalten in farblosen Nadeln absetzt. Man kann den Rückstand auch zur Entfernung beigemengten Benzoylchlorids und von Carbolsäure mit kalter Kalilauge behandeln und ihn hierauf erst aus Aether oder Alkohol umkrystalliren.

Aus benzoësaurem Kupferoxyd erhält man es durch Erhitzen des getrockneten Salzes in einer Retorte über freiem Feuer, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln. Das Destillat wird mit einer Lösung von

[1]) Ettling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 87; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 262. — Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 91; Bd. LV, S. 10. — Laurent u. Gerhardt, Compt. rend. par Laur. et Gerh. 1849, p. 429; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 75. — Gerhardt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 161. — List u. Limpricht, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 190; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 203; Pharm. Centralbl. 1854 S. 609. — Scrougham Philos. Magaz. [4.] T. VIII, p. 370.

Digitized by Google

kohlensaurem Natron abermals destillirt, wobei mit den Wasserdämpfen Benzol übergeht, während die freie Benzoësäure in dem kohlensauren Natron sich löst. Der unlösliche Rückstand wird nach dem Abwaschen mit Wasser in kochendem Alkohol gelöst, und die beim Erkalten anschiessenden noch braunen, mit einem ölartigen Körper vermengten Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (Limpricht und List).

Es bildet farblose glänzende, harte rhombische Säulen (Verhältniss der Axen a : b : c = 1 : 1,20894 : 0,19612, Dauber), die leicht von $1/2$ Zoll Länge erhalten werden. Es schmilzt bei 66° C. (List und Limpricht, Gerhardt und Laurent) und erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch. Es besitzt einen den Geranien ähnlichen, zugleich an Citronen erinnernden Geruch. In höherer Temperatur scheint es sich unverändert zu verflüchtigen. Es ist in Wasser unlöslich, leicht in kaltem Alkohol, besonders aber in heissem Alkohol oder in Aether löslich.

Das Benzophenid spaltet sich bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure, oder von Kali oder Ammoniak in alkoholischer Lösung stets in zwei Verbindungen, nämlich eine Benzoyl- und eine Phenylverbindung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht auf; die Lösung scheidet auf Wasserzusatz Benzoësäure ab, während Phenylschwefelsäure (Carbolschwefelsäure) gelöst bleibt. (List und Limpricht.)

Durch kochende Kalilauge erleidet das Benzophenid keine Zersetzung; erhitzt man beide jedoch auf 150° bis 170° C. in zugeschmolzenen Röhren, so erhält man, ohne dass Wasserstoff entwickelt wird Benzoësäure und Phenylhydrat (beide in Kali gelöst). Schmelzendes Kalihydrat bewirkt dieselbe Spaltung. Sehr leicht findet dieselbe Zersetzung durch Einwirkung weingeistiger Kalilösung statt; schon in der Kälte erhält man eine klare Lösung, die durch Wasser nicht getrübt wird und woraus Schwefelsäure, nach Entfernung des Weingeistes durch Kochen, ein Gemenge von Benzoësäure und Phenylhydrat abscheidet. Ammoniak wirkt weniger leicht zersetzend ein, und man kann das Benzophenid mit alkoholischem Ammoniak ohne Zersetzung kochen; erhitzt man das Gemenge jedoch in verschlossenen Gefässen auf 150° C., so erhält man Benzamid und Phenylhydrat (kein Anilin):

$$\underbrace{C_{12}H_5O' . C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzophenid}} + NH_3 = \underbrace{HO . C_{12}H_5O}_{\text{Phenylhydrat}} + \underbrace{C_{14}H_7NO_2}_{\text{Benzamid.}}$$

Dieselbe Zersetzung findet bei der Destillation von Benzophenid in einem Strome trockenen Amoniakgases statt.

Substitutionsproducte des Benzophenids.

In dem Benzophenid lassen sich 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch eine äquivalente Menge von Chlor, Brom oder Untersalpetersäure ersetzen, wobei dieser Wasserstoff theils in dem Phenyl, theils in dem Benzoyl substituirt wird. Da in anderen Phenylverbindungen bis 3 Aeq. Wasserstoff und in Benzoylverbindungen gewiss 2 Aeq. Wasserstoff substituirt werden können, so konnte man erwarten, in dem Benzophenid 5 Aeq. durch Chlor oder ähnliche Körper vertretbare Wasserstoffäquivalente zu finden; nach den Versuchen von Limpricht und List ist dies jedoch nicht der Fall.

Digitized by Google

Man erhält diese Substitutionsproducte durch Behandeln von Benzophenid mit Chlor, Brom oder einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure. Man hat aber auch einige derselben durch Zusammenbringen von Benzoylchlorid mit Substitutionsproducten des Phenyloxydhydrats dargestellt. Es sind alle krystallisirbare Körper, welche durch alkoholische Kalilösung in Benzoësäure und in substituirtes Phenylhydrat zerlegt worden.

Brombenzophenid, Benzoësaures Bromphenyloxyd, $C_{26}H_9BrO_4 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_4Br\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$; und Bibrombenzophenid Benzoësaures Bibromphenyloxyd, $C_{26}H_8Br_2O_4 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_3Br_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$, entstehen gemeinschaftlich, wenn trockenes Benzophenid mit Brom in einer Retorte übergossen wird, so lange noch eine Entwickelung von Bromwasserstoffsäure zu bemerken ist. Das überschüssige Brom wird abdestillirt und der Rückstand wiederholt aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Man erhält lange dendritisch vereinigte, farblose Nadeln, die unter 100° C. schmelzen und unzersetzt sich sublimiren lassen. In heissem Weingeist und Aether sind sie leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Die Analyse ergab mit Substanzen von verschiedener Bereitung 56 bis 42,7 Proc. Kohlenstoff, 2,0 bis 3,9 Proc. Wasserstoff und 34,6 bis 45,4 Proc. Brom, wornach man darin ein Gemenge von wenigstens zwei Verbindungen annehmen muss. Es ist aber selbst wahrscheinlich, dass noch eine dritte Verbindung, Tribrombenzophenid, $C_{26}H_7Br_3O_4$, beigemengt war, da eine Analyse einen höheren Brom- und geringeren Kohlenstoffgehalt ergab, als dem Bibrombenzophenid entspricht. Weingeistiges Kali zerlegt die Verbindungen, und bildet Benzoësäure (frei von Brom) und Bromphenyloxydhydrat und Bibromphenyloxydhydrat (Limpricht und List).

Chlorbenzophenid, Benzoësaures Chlorphenyloxyd, $C_{26}H_9ClO_4$, und Bichlorbenzophenid, Benzoësaures Bichlorphenyloxyd, $C_{26}H_8Cl_2O_4$, wurden ebenfalls nur gemengt durch Behandlung von Benzophenid mit Chlorgas erhalten. Leitet man in geschmolzenes Benzophenid Tage lang trockenes Chlorgas, so erhält man, nach Stenhouse, ein dunkelgelbes Gemisch eines ölförmigen und eines festen Körpers, von unangenehmem stechendem und angreifendem Geruch. Der feste Körper wird durch Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Aether in grossen, platten Krystallen erhalten, die einen schwachen, dem Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff ähnlichen Geruch zeigen. Sie schmelzen bei 84° C., und sublimiren in höherer Temperatur unzersetzt in vierseitigen Prismen.

Die Analysen ergaben 65,9 bis 66,1 Proc. Kohlenstoff, 3,9 bis 4,1 Proc. Wasserstoff und 16,0 bis 16,5 Proc. Chlor, so dass die Substanz hauptsächlich Chlorbenzophenid mit wenig Bichlorbenzophenid gemengt war. (Ersteres enthält 15,3, letzteres 26,5 Proc. Chlor). Durch alkoholische Kalilauge erhielt Stenhouse benzoësaures Kali und (nach Zusatz von Salzsäure) einen dunkel gefärbten, kreosotartig riechenden, harzartigen Körper; wohl unreines Chlorphenyloxydhydrat.

Binitrobenzophenid, Benzoësaures Binitrophenyloxyd,

Digitized by Google

$C_{26}N_2H_8O_{12} = \left.\begin{matrix} C_{12}H_3(NO_4)_2 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} O_2$, erhält man, nach Gerhardt und Laurent, durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Binitrophenyloxydhydrat (Binitrocarbolsäure), so lange sich Salzsäure entwickelt. Der Rückstand wird zur Entfernung der nicht in Verbindung getretenen Stoffe mit Ammoniak ausgezogen, hierauf mit Weingeist abgewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält hierdurch gelbe, rhombische Blättchen, die in Wasser unlöslich, selbst in kochendem Alkohol sehr wenig löslich sind, dagegen ziemlich leicht in warmem Aether.

Trinitrobenzophenid; man kennt zwei metamere Verbindungen, nämlich benzoësaures Trinitrophenyloxyd und nitrobenzoësaures Binitrophenyloxyd, welche auf verschiedene Weise entstehen und verschiedene Zersetzungsproducte geben.

a) Benzoësaures Trinitrophenyloxyd, $C_{26}H_7(NO_4)_3O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_2(NO_4)_3 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} O_2$, erhält man, nach Gerhardt und Laurent, durch Vertheilen von Trinitrophenylsäure (Pikrinsäure) in Benzoylchlorid und Erhitzen der Mischung, so lange sich Salzsäure entwickelt. Der Rückstand wird mit Alkohol in der Kälte abgewaschen und kochend daraus umkrystallisirt.

Es bildet goldgelbe, sehr glänzende, rhombische Blättchen, in kaltem Alkohol noch schwerer löslich als das Binitrobenzophenid. Auch in kaltem Aether löst es sich schwer, etwas leichter in warmem. Es schmilzt in der Wärme, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, verpufft jedoch bei stärkerem Erhitzen. In kochendem Kali löst es sich unter tiefrother Färbung; Säuren scheiden krystallinische Flocken ab.

b) Nitrobenzoësaures-Binitrophenyloxyd: $C_{26}H_7(NO_4)_3O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_3(NO_4)_2 \\ C_{14}H_4(NO_4)O_2 \end{matrix}\right\} O_2$. List und Limpricht erhielten diese Verbindung durch Eintragen von Benzophenid in ein kaltes Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure und 2 Thln. Schwefelsäure. Es fand Lösung ohne Entwickelung rother Dämpfe statt, und bald schied sich die neue Verbindung in gelblichen Krystallen ab, deren Menge auf Zusatz von Wasser sich noch mehr vermehrte. Durch Abwaschen mit kaltem Wasser, später mit kaltem Weingeist wurden sie gereinigt.

Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, das beim Erwärmen gelb wird und bei 150°C. schmilzt. Beim Erkalten erstarrt es zu einem gelben, durchsichtigen Glas, das erst nach längerer Zeit undurchsichtig wird.

In Weingeist und Wasser ist es in der Kälte unlöslich, in kochendem Weingeist und in Aether löst es sich in geringer Menge. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt es mit gelber, russender Flamme; in einer Röhre erhitzt, verpufft es schwach.

Mit alkoholischer Kalilauge zerlegt es sich in Nitrobenzoësäure und Binitrophenylsäure. In Schwefelammonium löst es sich mit tief rother Farbe; beim Verdampfen im Wasserbade hinterbleibt eine dunkelviolette harzartige Masse, die in Säuren zum Theil löslich ist. Es liessen sich keine bestimmt charakterisirte Stoffe daraus erhalten.

Digitized by Google

Nitrobibrombenzophenid, Nitrobenzoësaures Bibromphenyloxyd, $C_{26}H_7Br_2(NO_4)O_4 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_3Br_2\\C_{14}H_4(NO_4)O_2\end{matrix}\right\} O_2$, erhielten List und Limpricht durch Eintragen von Bibrombenzophenid in eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure; die Verbindung scheidet sich sogleich harzartig ab, so dass Wasser kaum eine Fällung bewirkt.

Aus kochendem Alkohol krystallisirt es in kleinen warzenförmig vereinigten Nadeln; aus concentrirteren Lösungen scheidet es sich ölförmig ab. Es schmilzt zwischen 90° und 100° C. Alkoholische Kalilösung zerlegt es in Nitrobenzoësäure und Bibromphenylsäure (welche mit Kali sich vereinigen). *A. S.*

Benzophenon s. Benzon S. 890.

Benzopiperid, Benzopiperidin, d. i. Piperidin, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Benzoyl ersetzt ist, eine Verbindung, welche bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Piperidin entsteht (s. 1ste Aufl. Bd. VI, S. 530).

Benzopropylenyl s. benzoësaures Allyloxyd Bd. I, S. 567.

Benzoresinsäure s. Benzoëresinsäure S. 827.

Benzosalicin nennt Piria das Populin, weil es sich als eine Verbindung von Benzoësäure mit Salicin betrachten und auch in diese beiden Producte zerlegen lässt (s. Populin 1ste Aufl. Bd. VI, S. 624).

Benzostilbin, von Rochleder entdeckt, entsteht beim Schmelzen von Hydrobenzamid mit Kalihydrat (s. Benzoylwasserstoff, Verwandlungen).

Benzosuccinin nennt van Bemmelen [1]) ein Glycerid, welches durch Erhitzen von Glycerin mit Bernsteinsäure und Benzoësäure bei 200° C. erhalten wird.

Es hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{14}O_{12} = C_6H_5O_3 + C_{14}H_5O_3 + C_8H_4O_6$, oder $C_6[H_5 . (C_{14}H_5O_2)'(C_8H_4O_4)'']O_6$; es ist eine zähe, schwarzbraune Masse, welche durch längeres Kochen mit Wasser oder mit Alkohol zersetzt wird, leichter bei Anwendung von Alkalien, unter Bildung von Bernsteinsäure und Benzoësäure. *Fe.*

Benzoweinsäure. Formel: $C_{22}H_{10}O_{14} = 2HO . C_{22}H_8O_{12} = \left.\begin{matrix}C_8\ H_2O_4\\C_{14}H_5O_2 . H\\H_2\end{matrix}\right\} O_8$. Entdeckt von Dessaignes [2]). Sie bildet sich beim Erhitzen eines Gemenges von Benzoësäure und Weinsäure auf 150° C. Die Mischung beider Säuren zu gleichen Atomen schmilzt beim Erwärmen anfangs ohne sich zu vermischen; zuletzt bilden sie eine homogene, braun gefärbte Flüssigkeit. Löst man in kochendem Wasser auf, so krystallisirt beim Erkalten ein Theil unverbundener Benzoësäure aus; die Mutterlauge wird partiell mit kohlensaurem Natron gesättigt, filtrirt, mit Thierkohle entfärbt und mit Salzsäure schwach übersättigt. Nach einiger Zeit bilden sich warzenförmige Massen, aus mikroskopischen Krystallen zusammengesetzt, die sich beim Umkrystal-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 84; Chem. Centralbl. 1856, S. 945.

[2]) Journ. de Pharm. [3.] T. XXXII, p. 47. Jahresber. v. Kopp u. Will f. 1857, S. 307.

Digitized by Google

lisiren nicht verändern. Diese Säure zeigt die mittleren Eigenschaften der beiden sie zusammensetzenden Säuren. Sie ist leichter in kaltem Wasser löslich als Benzoësäure, aber weniger löslich in Alkohol. Die Lösung ist geruchlos. Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt der Benzoësäure verändert sie sich nicht und es sublimirt Nichts; in stärkerer Hitze schmilzt sie und entwickelt Benzoësäure, während der braune Rückstand nach überhitzter Weinsäure riecht. Eine kalt gesättigte Lösung fällt Eisenchlorid nicht; ebensowenig Kalkwasser oder salpetersaures Silberoxyd; die concentrirte Lösung von Bleizucker wird schwach gefällt. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure fällt nicht Chlorcalcium, giebt aber mit Eisenchlorid einen blassgelben Niederschlag.

Sättigt man den vierten Theil der Lösung der Säure mit Ammoniak, so erhält man mit salpetersaurem Silberoxyd einen anfangs wieder verschwindenden Niederschlag, dessen Silbergehalt (46,35 Proc.) der Formel $2\,AgO\,.\,C_{22}H_8O_{12}$ entspricht. Die Säure ist daher der Benzoglycolsäure und Benzomilchsäure analog und ihre Bildung erklärt sich durch die Gleichung:

$$\underbrace{C_8H_6O_{12}}_{\text{Weinsäure}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} = \underbrace{C_{22}H_{10}O_{14}}_{\text{Benzoweinsäure}} + 2\,HO.$$

A. S.

Benzoycin, die Glyceride der Benzoësäure, (1854) von Berthelot[1]) dargestellt und untersucht. Es sind bis jetzt zwei dieser Verbindungen bekannt, das Mono- und das Tribenzoycin; sie bilden sich beim Erhitzen von Glycerin mit Benzoësäure, leichter bei gleichzeitiger Einwirkung von Chlorwasserstoffgas; die auf letztere Weise erhaltenen Producte enthalten dann aber auch Chlorhydrin oder Doppelverbindungen (s. Benzochlorhydrin S. 824).

Monobenzoycin.

Formel: $C_{20}H_{12}O_8 = C_6H_7O_5\,.\,C_{14}H_5O_3$ oder $C_6[H_7\,.\,(C_{14}H_5O_2)]O_6$. Es wird erhalten durch Einwirkung von Glycerin auf Benzoësäure in der Hitze unter Abscheidung von Wasser:

$$\underbrace{C_6H_8O_6}_{\text{Glycerin}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} = \underbrace{C_{20}H_{12}O_8}_{\text{Benzoycin}} + 2\,HO.$$

Lässt man beide Körper bei gewöhnlicher Temperatur zusammen stehen, so bilden sich im Laufe von 3 Monaten nur Spuren der Verbindung; wird das Gemenge 114 Stunden lang auf 100° C. erhitzt, so bilden sich nur einige Tropfen; reichlicher bildet es sich, wenn überschüssige Säure mit dem Glycerin während 44 Stunden auf 120° bis 150° C., oder bei Anwendung von überschüssigem Glycerin 15 bis 20 Stunden auf 200° bis 275° C. erhitzt ward. Beide Körper verbinden sich mit einander. Durch Behandeln mit Kalk und Aether wird das Glycerid von den übrigen Bestandtheilen getrennt. Das Monobenzoycin ist eine hellgelbe neutrale, sehr zähe, ölige Flüssigkeit von bitterlichem aromatischen Geschmack, erwärmt zeigt es auch einen balsamischen Geruch; es hat bei 16° C. = 1,228 specif. Gewicht, bei — 40° C. bildet es eine durchscheinende, fadenziehende, fast feste Masse; es löst sich nicht in Wasser, ist aber

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLI, p. 290; Pharm. Centralbl. 1853. S. 738.

Digitized by Google

sehr leicht in Weingeist, Aether und Benzol löslich, dagegen unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Auf 320° C. erhitzt, fängt es an zu sieden, zersetzt sich aber dabei, indem sich Benzoësäure und Acroleïn bildet, zugleich zeigt sich aber auch ein angenehmer Geruch.

An der Luft absorbirt das Benzoycin in mehr als 3 Monaten nicht merkbar Sauerstoff; bei langem Stehen wird es aber sauer.

Beim Erhitzen mit Alkohol auf 100° C. zersetzt das Monobenzoycin sich unter Bildung von Benzoëäther; bei Anwendung von Salzsäure findet diese Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Umgekehrt wird aber auch das benzoësaure Aethyloxyd theilweise zersetzt unter Bildung von Monobenzoycin, wenn man den Aether mit Glycerin und Salzsäure auf 100° C. erhitzt.

Mit Ammoniak behandelt, zersetzt das Benzoycin sich unter Bildung von Benzamid; durch kaustisches Kali wird es leicht zersetzt in benzoësaures Salz und Glycerin.

Tribenzoycin.

Formel: $C_{48}H_{20}O_{12} = C_6H_5O_3 . 3\,C_{14}H_5O_3$ od. $C_6[H_5 . (C_{14}H_5O_2)_3]O_6$. Wird durch vierstündiges Erhitzen von Monobenzoycin mit dem 10- bis 15fachen Gewicht Glycerin auf 250° C. dargestellt. Die mit Kalk behandelte Masse, mit Aether gelöst, giebt beim Abdampfen der ätherischen Lösung unreines Tribenzoycin als eine harzartige fast feste Substanz; wird die ätherische Lösung derselben mit Thierkohle behandelt und dann im Vacuum abgedampft, so krystallisirt das reine Tribenzoycin in kleinen, glänzenden, fettig anzufühlenden Krystallen. Bei sehr langsamem Verdunsten der Lösung von reinem Tribenzoycin in Aether an der Luft, wird es in grossen weissen Krystallnadeln erhalten. Die Verbindung ist neutral; beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure giebt sie Glycerin und Benzoëäther. Sie entstand aus Glycerin und Benzoësäure unter Abscheidung von Wasser:

$$\underbrace{C_6H_8O_6}_{\text{Glycerin}} + \underbrace{3\,C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} = \underbrace{C_{48}H_{20}O_{2}}_{\text{Tribenzoycin}} + 6\,HO.$$

Fe.

Benzoyl. In der Benzoësäure und vielen damit in naher Beziehung stehenden Verbindungen nahmen Liebig und Wöhler das Radical Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, an; die Benzoësäure betrachteten sie als das Oxydhydrat dieses Radicals, $HO . (C_{14}H_5O_2)O$, das Bittermandelöl als die Wasserstoffverbindung desselben Radicals, $H . C_{14}H_5O_2$, und das Benzoylchlorid als die Chlorverbindung, $C_{14}H_5O_2 . Cl$ u. s. w.

Die Nomenclatur der zahlreichen von Wöhler und Liebig dargestellten Verbindungen hat die Annahme dieses Radicals zur Grundlage. Berzelius [1]) nahm später in Folge einer ihm eigenthümlichen Betrachtung an, dass Sauerstoff kein Bestandtheil eines Radicals sein könne, und er betrachtete daher $C_{14}H_5$ als Radical der Benzoylverbindungen; es sei jedoch darin ein anderes Radical mit einem Paarling verbunden enthalten. Die Benzoësäure war nach dieser Theorie als eine Verbindung des Radicals $C_{14}H_5$ mit 3 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasser zu betrachten, das Benzoylchlorid als ein Oxychlorid, $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$, oder vielleicht als eine Verbindung von $2(C_{14}H_5)O_3 + (C_{14}H_5)Cl_3$,

[1]) Lehrbuch, 5. Aufl. Bd. IV, S. 342.

enthielte also 42 Aeq. statt 14 Aeq. Kohlenstoff. Aehnlich verhält es sich mit den als Brom-, Jod-, Cyan-, Schwefel-Benzoyl bezeichneten Verbindungen. Nachdem man jetzt in dem Atomvolumen und den Beziehungen zwischen der chemischen Formel und anderen physikalischen Eigenschaften, wie dem Siedepunkte, bestimmtere Anhaltspunkte zur Feststellung des Atoms der Verbindungen kennen gelernt hat, wird man der von Berzelius angenommenen theoretischen Constitution dieser Verbindungen nur noch historisches Interesse zuschreiben können, und es ist selbst unthunlich sie auf die zusammengesetzten Amide, welche Gerhardt und Chiozza dargestellt haben, anzuwenden.

Wenn man als organisches Radical den einer Reihe von Verbindungen gemeinsamen Bestandtheil betrachtet, welcher sich aus einer in die andere Verbindung überführen lässt, so muss man in der Benzoësäure, dem Anhydrid und den Salzen derselben, den gemischten Anhydriden, dem Benzoylchlorid, -Bromid, -Jodid, -Cyanid, -Sulfid, dem Benzamid und den zusammengesetzten Amiden, dem Bittermandelöl, Benzon, Benzophenid und vielen anderen Verbindungen das Radical $C_{14}H_5O_2$ annehmen. Jede dieser Verbindungen lässt sich in Benzoësäure verwandeln.

Nimmt man als Radical (Benzoyl) $C_{14}H_5O_2$ an, so kann man in dieser Atomgruppe, unbeschadet ihres Charakters als Radical, wieder nähere Bestandtheile unterscheiden und wie Kolbe zuerst gezeigt hat, wird man darin eine Gruppe mit 12 Aeq. Kohlenstoff, von einer anderen mit 2 Aeq. Kohlenstoff trennen müssen. Dem Verhalten der Benzoësäure entspricht es am meisten, wenn man das Radical Benzoyl aus $C_{12}H_5$ (Phenyl) und C_2O_2 (Carbonyl) zusammengesetzt betrachtet, indem die Benzoylverbindungen sich besonders leicht in Phenylverbindungen (Benzol, Benzon, Benzophenid, Anilin, Phenyloxydhydrat u. a.) überführen lassen. Schreibt man daher die Formel des Benzoyls $[(C_2O_2)(C_{12}H_5)]$, so drückt man hierdurch noch weitere Beziehungen zwischen den Benzoylverbindungen und den Verbindungen des Phenyls sowie der anderen Säureradicale aus. Diese Formel, verglichen mit der des Radicals der Essigsäure $[(C_2O_2)(C_2H_3)]$, drückt übersichtlich aus, dass beide einander entsprechen, insofern das eine das Radical Phenyl in derselben Weise enthält, wie das andere Methyl.

In dem Radical Benzoyl kann Substitution des Wasserstoffs durch andere einfache oder zusammengesetzte Radicale erfolgen, und die Verbindungen dieser substituirten Radicale zeigen im Wesentlichen sehr übereinstimmende Eigenschaften mit denen des ursprünglichen Benzoyls. Werden 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch je 1, 2 oder 3 Atome einatomiger Radicale (z. B. Cl, Br, NO_4) vertreten, so bleibt das neue Radical einatomig, wie das Benzoyl; wird dagegen 1 Atom Wasserstoff durch ein zweiatomiges Radical (z. B. S_2O_4) vertreten, so wird das neue Radical selbst zweiatomig (zweibasisch).

Die Darstellung des Radicals Benzoyl ist noch nicht versucht worden; das Benzil, welches dieselbe Zusammensetzung hat wie das Benzoyl, und auch von Laurent früher dafür angenommen wurde, hat nicht die Eigenschaften eines Radicals, wie wir sie an anderen Radicalen (Cyan, Kakodyl, Aethyl u. s. w.) kennen. *A. S.*

Benzoylamid s. **Benzamid.**

Benzoylanilid, Benzoylanilin, Stilbylanilin. Product

der Einwirkung von Anilin auf Benzoylwasserstoff, s. Stilbylanilin Bd. I, S. 1076.

Benzoylazotid. Ein Zersetzungsproduct von rohem Bittermandelöl bei Einwirkung von Ammoniak (s. Bittermandelöl, Abkömmlinge).

Benzoyl-Benzoïn s. unter Benzoïn (S. 865).

Benzoylbioxybromid, -bioxychlorid, -bioxyjodid müssen das Bromid, Chlorid und Jodid von Benzoyl genannt werden, wenn man den Wasserstoff $C_{14}H_{15}$, und nicht den Körper $C_{14}H_{15}O_2$ als das Radical der Verbindungen annimmt (s. unter Benzoyl S. 901).

Benzoylbromid, Benzoylbromür, Brombenzoyl, von Liebig und Wöhler[1]) entdeckt. Formel = $C_{14}H_5O_2 . Br$.

Es entsteht unmittelbar durch Vermischen des Benzoylwasserstoffs oder Bittermandelöls mit Brom. Das Gemisch erwärmt sich von selbst und stösst dicke Dämpfe von Bromwasserstoffsäure aus. Durch ferneres Erhitzen treibt man diese, sowie das überschüssige Brom, gänzlich aus.

Das Benzoylbromid ist eine weiche, bei gewöhnlicher Temperatur fast halbflüssige, grossblätterig krystallinische Masse von bräunlicher Farbe, schmilzt schon bei sehr gelinder Wärme zu einem braungelben Liquidum, hat einen dem Benzoylchlorid ähnlichen, jedoch viel schwächeren, dabei etwas aromatischen Geruch, raucht schwach an der Luft, ist brennbar und verbrennt mit leuchtender russender Flamme. — Mit Wasser zersetzt es sich nur sehr langsam; unter Wasser erwärmt, bildet es darin ein bräunliches Oel, das sich erst nach langem Kochen in Bromwasserstoffsäure und Benzoësäure zersetzt. In Alkohol (?) und Aether ist es leicht löslich, ohne sich damit zu zersetzen. (*Wr.*) *Fe.*

Benzoylchlorid, Benzoylchlorür, Chlorbenzoyl. Das Chlorid des Benzoyls, $C_{14}H_5O_2 . Cl$, ist (1832) von Liebig und Wöhler[2]) als ein Zersetzungsproduct des Bittermandelöls durch Chlor entdeckt. Es bildet sich auch bei der Behandlung von Benzoësäure mit Phosphorsuperchlorid (Cahours)[3]) oder beim Erwärmen von Benzoësäure oder deren Anhydrid mit Phosphorchlorid (Béchamp[4]), oder bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf benzoësaure Salze (Gerhardt)[5]); es scheint auch sich etwas dieses Chlorids bei der Einwirkung von Chlor auf Mandelsäure, auf benzoësaures Methyl- oder Aethyloxyd (Malaguti) und auf Cinnamëin (Fremy) zu bilden.

Zur Darstellung von Benzoylchlorid wird trockenes Chlorgas in getrockneten reinen Benzoylwasserstoff geleitet, wobei die Flüssigkeit sich zuerst erwärmt, später erhitzt man unter fortgesetztem Einleiten von Chlorgas die Flüssigkeit nach und nach zum Sieden, so lange noch Salzsäuregas entweicht. Die Reaction hier ist folgende:

$$\underbrace{C_{14}H_5O_2 . H}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + 2 Cl = \underbrace{C_{14}H_5O_2 Cl}_{\text{Benzoylchlorid}} + HCl.$$

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. III, S. 266. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. III, S. 262. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIII, p. 334; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 251. — [4]) Compt. rend. de l'acad. T. XLVII, p. 224; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, p. 489. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVII, p. 291; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 63.

Digitized by Google

Es ist wesentlich, dass das Chlorgas ganz trocken sei, weil sonst sich auch benzoësaurer Benzoylwasserstoff bildet, wodurch das Benzoylchlorid beim Erkalten fest wird.

Leichter und in reichlicherer Menge erhält man das Chlorid aus Benzoësäure, indem man 122 Thle. derselben mit 209 Thln. reinem Phosphorsuperchlorid in einer tubulirten, mit Vorlage versehenen Retorte gelinde erwärmt; es tritt bald eine heftige Reaction ein, es entwickeln sich reichlich Dämpfe von Chlorwasserstoff, wobei ein Gemenge von Phosphoroxychlorid mit Benzoylchlorid übergeht; durch weiteres Erhitzen wird die Salzsäure ausgetrieben, und man erhält als Destillat die übrigen flüchtigen Producte Phosphoroxychlorid und Benzoylchlorid. Um das Oxychlorid von dem Benzoylchlorid zu trennen, wird das Gemenge einer fractionirten Destillation unterworfen; bei 110° C. geht Phosphoroxychlorid über, was für sich aufgefangen wird; bei höherer Temperatur, aber unter 196° C., geht ein Gemenge beider Körper über, zwischen 196° und 200° C. geht reines Benzoylchlorid über, höchstens nur noch durch eine Spur Phosphoroxychlorid verunreinigt; durch Schütteln mit wenig Wasser, welches dann durch eine Pipette abgenommen wird, wird das Phosphoroxychlorid rasch zersetzt, während das Benzoylchlorid nur eine geringe Veränderung erleidet; es wird zuletzt über Chlorcalcium getrocknet. Die Bildungsweise wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + P\text{Cl}_5 = \underbrace{C_{14}H_5O_2 . \text{Cl}}_{\text{Benzoylchlorid}} + P\left\{\begin{matrix}O_2\\ \text{Cl}_3\end{matrix}\right. + H\text{Cl}.$$

Das Benzoylchlorid lässt sich auch leicht aus 3 Thln. trockenem benzoësaurem Natron durch Erhitzen mit 1 Thl. Phosphoroxychlorid darstellen nach ähnlichen Verfahren wie das eben beschriebene. Man kann hierbei das Gemenge von Phosphoroxychlorid mit Benzoylchlorid verwenden, welches bei der eben beschriebenen Darstellungsmethode erhalten wird, und dabei unter 196° C. überdestillirt. Man nimmt Phosphoroxychlorid im kleinen Ueberschuss, damit sich nicht Benzoësäureanhydrid beimengt. Die Zersetzung ist hier folgende:

$$\underbrace{3.(NaO . C_{14}H_5O_3)}_{\text{Benzoësaures Natron}} + P\left\{\begin{matrix}O_2\\ \text{Cl}_3\end{matrix}\right. = \underbrace{3 . (C_{14}H_5O_2 . \text{Cl})}_{\text{Benzoylchlorid}} + 3\,NaO . PO_5.$$

Das Benzoylchlorid ist eine farblose klare Flüssigkeit; es hat einen eigenthümlichen, scharfen, an Meerrettig erinnernden Geruch, der auch die Augen stark zum Thränen reizt. Sein specif. Gewicht ist 1,196 (Liebig und Wöhler) oder 1,25 bei 15° C. (Cahours). Es siedet bei 196° C. Die Dampfdichte ist zu 4,987 gefunden (4,901 berechnet), was 4 Vol. Dampf entspricht. Es lässt sich entzünden und brennt mit grün gesäumter russender Flamme. In Wasser fällt es zu Boden ohne sich darin zu lösen; erst bei längerer Einwirkung wird es durch kaltes, sogleich aber durch siedendes Wasser zersetzt, indem sich Benzoësäurehydrat und Salzsäure bilden. Die gleiche Zersetzung erleidet es langsam an der feuchten Luft. Mit Alkohol erhitzt es sich sogleich unter Bildung von Benzoëäther und Salzsäure. Auf alkoholfreien Aether wirkt es nicht ein. Es lässt sich mit Kohlenstoffsulfid in allen Verhältnissen mischen, ohne dass hier eine Einwirkung bemerkbar wird. Phosphor und Schwefel lösen sich in der Wärme in Benzoylchlorid, und krystallisiren beim Erkalten.

Digitized by Google

Nach Gerhardt soll es beim Erwärmen auch das Phosphorperchlorid lösen, dieses sich aber beim Erkalten unverändert abscheiden. Nach anderen Angaben wird es aber dadurch zersetzt, es soll sich neben Phosphorchlorür ein stark riechender ölartiger Körper abscheiden. Nach neueren Untersuchungen findet beim stärkeren Erhitzen von Benzoylchlorid mit Phosphorperchlorid gegenseitige Zersetzung statt, es bildet sich neben Phosphoroxychlorid ein Benzoylperchlorid ($C_{14}H_5 . Cl_3$) oder vielleicht Bichlorbenzoylchlorid ($C_{14}H_5Cl_2 . Cl$) oder Benzoësäure-Chloroform $C_{14}H_5Cl_3$.

$$\underbrace{C_{14}H_5O_2 . Cl}_{\text{Benzoylchlorid.}} + PCl_5 = \underbrace{C_{14}H_5Cl_3}_{\text{Benzoylperchlorid}} + PO_2Cl_3.$$

Zur Darstellung dieser dem Chloroform entsprechenden Verbindung wird ein Gemenge von gleichen Aequivalenten Benzoylchlorid und Phosphorperchlorid in zugeschmolzenen Glasröhren einige Tage oder so lange auf 200° C. erhitzt, bis sich beim Erkalten kein festes Phosphorchlorid mehr abscheidet. Man öffnet dann die Röhre und destillirt die Flüssigkeit in einer Retorte, bis die Temperatur etwas über 110° C. gestiegen ist. Der Rückstand wird wiederholt mit sehr concentrirter Kalilauge geschüttelt, um den Ueberschuss von Chlorbenzoyl oder Phosphorchlorid zu entfernen; das Product wird mit Wasser abgewaschen, zuletzt in Alkohol gelöst und durch Wasser daraus gefällt.

Das so dargestellte Chlorbenzoylchlorid ist eine schwach gelbliche neutrale Flüssigkeit, von schwachem angenehmen Geruch, schwerer als Wasser, löslich in Alkohol und Aether, wird durch Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt. Die Flüssigkeit schwärzt sich bei 130° bis 140° C., und lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren; sie wird in Berührung mit Wasser oder Kalilauge, und selbst von festem Kalihydrat nicht zersetzt; mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, wird sie vollständig zerlegt, und beim Erkalten krystallisirt dann eine Masse vom Ansehen der Benzoësäure. Essigsaures Silber zersetzt die Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Chlorsilber; rauchende Salpetersäure zersetzt sie unter Entwickelung von salpetrigen Dämpfen (Schischkoff und Rosing[1]).

Das Benzoylchlorid wird durch wässerige Alkalien leicht zersetzt unter Bildung von benzoësaurem Salz und Chlormetall. Ueber wasserfreien Baryt oder Kalk kann es, ohne eine Veränderung zu erleiden, destillirt werden. Kalium wirkt nicht darauf ein. Mit den Bromiden, den Jodiden, Sulfiden und Cyaniden der Alkalimetalle zerlegt es sich in der Weise, dass ein gegenseitiger Austausch des Chlors gegen Brom, Jod u. s. w. stattfindet; so entsteht aus Cyanquecksilber und Benzoylchlorid Quecksilberchlorid und Benzoylcyanid u. s. w. Mit Rhodankalium erwärmt das Chlorid sich stark, es bildet sich hier Kohlensäure, Kohlenstoffsulfid und Benzonitril, vielleicht in Folge von secundärer Zersetzung des anfangs entstandenen Schwefelcyanbenzoyls (Schiff und Limpricht):

$$\underbrace{2\,(C_{14}H_5O_2 . CyS_2)}_{\text{Rhodanbenzoyl}} = \underbrace{2 . C_{14}H_5N}_{\text{Benzonitril}} + C_2O_4 + C_2S_4.$$

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XLVI, S. 867; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 81.

Digitized by Google

Benzoylchlorid giebt, mit Wasserstoffkupfer erhitzt, Kupferchlorür und Benzoylwasserstoff (s. d. A.). Beim Erhitzen mit trockenem benzoësauren Natron giebt es, nach der wichtigen Entdeckung von Gerhard, Chlornatrium und Benzoësäureanhydrid:

$$\underbrace{NaO . C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoës. Natron}} + \underbrace{C_{14}H_5O_2 . Cl}_{\text{Benzoylchlorid}} = NaCl + \underbrace{C_{28}H_{10}O_6}_{\text{Wasserfr. Benzoësäure}}$$

Mit den Natronsalzen anderer organischer Säuren erhitzt, bilden sich nach analoger Zersetzung oft Anhydride von Doppelsäuren, Pelargon-, Benzoësäure u. a. (s. unter Benzoësäure-Anhydrid S. 844). Mit ameisensaurem Natron erhitzt, findet Bildung von Benzoësäurehydrat und Kohlenoxyd statt:

$$\underbrace{NaO . C_2HO_3}_{\text{Ameisens. Natron}} + \underbrace{C_{14}H_5O_2 . Cl}_{\text{Benzoylchlorid}} = NaCl + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäurehydrat}} + C_2O_2.$$

Vielleicht haben sich hier zuerst die Anhydride von Ameisensäure und Benzoësäure gebildet, oder eine Verbindung beider $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_2\ H\ O_2 \end{matrix}\right\} O_2$; durch secundäre Zersetzung des Ameisensäureanhydrids ist dann Wasser und Kohlenoxyd entstanden.

Mit einigen schwachen Säuren, wie salicylige Säure, Nelkensäure, oder mit einigen indifferenten Körpern, wie Benzoïn, Gaultheriasäure, zersetzt sich das Benzoylchlorid in freie Salzsäure und eine neutrale Doppelverbindung z. B. Benzoyl-Benzoïn (S. 865), Benzoyl-Salicyl, welche durch Kalilauge nicht zersetzt werden.

Ammoniakgas zersetzt das Benzoylchlorid schnell unter Bildung von Benzamid und Ammoniumchlorid:

$$\underbrace{C_{14}H_5O_2 . Cl}_{\text{Benzoylchlorid}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{14}H_5O_2 . NH_2}_{\text{Benzamid}} + NH_4Cl.$$

Wird Aldehyd-Ammoniak vorsichtig in Benzoylchlorid eingetragen, unter Vermeidung von Erwärmung, so bildet sich Benzoësäure und Chlorammonium und ein aus heissem Weingeist in Nadeln krystallisirender Körper, $C_{32}H_{16}N_2O_4$; er hat die gleiche Zusammensetzung wie das Hipparaffin und ist vielleicht damit identisch; er enthält die Elemente von Benzamid $C_{14}H_7O_2N$ + Cinnamid $C_{18}H_9O_2N$; er ist unlöslich in Wasser, in Weingeist oder Aether in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich; er ist schmelzbar, und sublimirt theilweise unzersetzt; durch längeres Kochen mit Kalilauge wird er in Benzoësäure und einen braunen harzartigen Körper zersetzt; mit Wasser und Bleihyperoxyd gekocht, wird er erst auf Zusatz von Schwefelsäure zersetzt unter Entwickelung von Aldehyd und Bildung von Benzamid. Salpetrige Säure zerlegt die Verbindung und bildet Aldehyd und Benzamid; Schwefelsäure bildet ein braunes Harz und Benzoësäure (Limpricht) [1]).

Anilin und andere organische Basen wirken hier ähnlich ein, indem sich Benzanilid (s. d. Bd. I, S. 1065) oder analoge Körper secundäre oder tertiäre Amide bilden.

Oxamid zersetzt das Chlorid beim stärkeren Erhitzen, wobei sich neben anderen Producten auch Benzonitril bildet (s. d. S. 892). Das

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 119.

Digitized by Google

Benzoylchlorid wirkt auf die meisten Amide so ein, dass sich secundäre oder tertiäre Benzoyl haltende Amide bilden. Wirkt es auf Amide von einbasischen Säuren, so bilden sich Amide, welche 1 Aeq. Benzoyl statt 1 Aeq. Wasserstoff enthalten:

$$\underbrace{2\left(\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\H_2\end{matrix}\Big\}N\right)}_{\text{Caprylamin}} + \underbrace{C_{14}H_5O_2 . Cl}_{\text{Benzoylchlorid}} = \underbrace{C_{16}H_{19}N . HCl}_{\text{Chlorwasserst. Caprylamin}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Caprylbenzamid.}}$$

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Diamide zweibasischer Säuren treten 2 Aeq. Benzoyl in die Verbindung an die Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff.

Auf Phenyloxyhydrat wirkt es ähnlich wie auf Alkohol ein, indem sich benzoësaures Phenyloxyd bildet (s. d. S. 895).

Das Benzoylchlorid verbindet sich mit Aluminiumchlorid zu einer krystallinischen Verbindung; mit Kupfer-, Magnesium- und Zinkchlorid konnte keine Verbindung dargestellt werden; mit Zinnchlorid scheint es sich zu zersetzen. Mit Benzoylwasserstoff bildet es eine krystallinische Verbindung, welche bei Einwirkung von Chlorgas auf Benzoylwasserstoff (s. d. Art. Verwandlungen) entsteht.

Bei der Einwirkung von Chlor auf benzoësaures Aethyloxyd (s. d. S. 848) entsteht, nach Malaguti, eine bei 190° C. überdestillirende farblose Flüssigkeit $C_{18}H_8Cl_3O_3$, welche sich als eine Verbindung von Benzoylchlorid mit Acetyloxybichlorid betrachten lässt $= C_{14}H_5O_2 . Cl = C_4H_3OCl_2$.

Ein Theil des Wasserstoffs im Benzoylradical kann durch Chlor u. s. w. ersetzt werden; von solchen Substitutionsproducten des Benzoylchlorids sind bis jetzt nur die nachstehenden bekannt.

Chlorbenzoylchlorid $C_{14}H_4O_2Cl_2 = C_{14}(H_4Cl)O_2 . Cl$ wird durch Destillation von Sulfobenzoylchlorid erhalten, wobei dieses in das genannte Chlorid und schweflige Säure zerfällt:

$$\underbrace{C_{14}H_4Cl_2S_2O_6}_{\text{Sulfobenzoylchlorid}} = \underbrace{C_{14}H_4Cl_2O_2}_{\text{Chlorbenzoylchlorid}} + S_2O_4.$$

Reiner als so wird es durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Chlorbenzoësäure erhalten, in ähnlicher Weise wie das Benzoylchlorid aus Benzoësäure. Vortheilhafter, wie wohl nicht ganz rein, stellt man das Chlorbenzoylchlorid durch Erhitzen von 1 Aeq. Sulfobenzoësäure mit 2 Aeq. Phosphorperchlorid dar, bis sich keine flüssigen Producte mehr bilden; das Destillat wird wiederholt rectificirt, und das bei 285° C. Uebergehende für sich aufgefangen.

Das gechlorte Chlorid ist eine wasserhelle das Licht stark brechende Flüssigkeit, es siedet bei etwa 225° C., wird von kochendem Wasser langsam in Chlorbenzoësäure und Salzsäure zersetzt Es löst sich in concentrirtem wässerigen Ammoniak, aus welcher Lösung sich gelbe glänzende Krystalle von Chlorbenzamid ($C_{14}H_4ClO_2 . H_2N$) abscheiden (Limpricht und Uslar [1]).

Ein anderes Chlorbenzoylchlorid oder Parachlorbenzoylchlorid, welches wahrscheinlich auch $C_{14}H_4O_2Cl_2$, daher mit dem

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 262.

Digitized by Google

vorstehenden isomer ist, wird durch Destillation von Salicylsäure mit Phosphorperchlorid erhalten, wobei die Zersetzung wahrscheinlich folgende ist:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure}} + 2\,P\,Cl_5 = \underbrace{C_{14}H_4Cl_2O_2}_{\text{Chlorbenzoylchlorid}} + 2\,P\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl_3\end{matrix}\right. + 2\,H\,Cl.$$

Das Chlorid ist in dieser Weise noch nicht rein dargestellt; das Destillat ist eine schwere, das Licht stark brechende Flüssigkeit von angreifendem Geruch, es wird von kaltem Wasser langsam, von kochendem Wasser sogleich zersetzt in Salzsäure und Chlorbenzoësäure (Parachlorbenzoësäure). Mit salicyliger Säure soll es beim Erwärmen neben Chlorwasserstoff Benzoyl-Salicyl geben, eine noch nicht erklärte Umwandlung (Chiozza).

Nitrobenzoylchlorid. Das Nitrür des Benzoylchlorids $C_{14}(H_4 . NO_4)O_2 . Cl$. Es ist von Cahours[1]) (1848) entdeckt und durch Zersetzung der Nitrobenzoësäure mittelst Phosphorperchlorids dargestellt. Bertagnini[2]) erhielt es durch Einwirkung von Chlorgas auf Nitrobenzoylwasserstoff. Bei dem Erhitzen von Phosphorperchlorid mit Nitrobenzoësäure wird ein Gemenge von Phosphoroxychlorid mit dem Nitrochlorid erhalten; das bei der Rectification des Gemenges zuletzt Uebergehende, mit Wasser gereinigt, giebt reines Nitrobenzoylchlorid, das zuletzt über Chlorcalcium getrocknet wird.

Nitrobenzoylwasserstoff wird erst im Sonnenlicht durch Chlorgas zersetzt, aber dann vollständig in Chlorid umgewandelt.

Das Nitrobenzoylchlorid ist eine schwere gelbe Flüssigkeit, sie riecht ähnlich wie Benzoylchlorid, siedet bei 265° bis 268° C., sinkt in Wasser zu Boden, ohne sich darin zu lösen; sie zersetzt sich langsam damit und ebenso in feuchter Luft unter Bildung von Nitrobenzoësäure und Salzsäure; mit Alkohol oder Holzgeist zersetzt sie sich sogleich unter Bildung von nitrobenzoësaurem Aethyl- oder Methyloxyd, auf reinen Aether wirkt sie nicht ein; wässerige Kalilauge zersetzt sie sogleich in nitrobenzoësaures Salz und Chlorkalium; mit Ammoniakgas bildet sich Nitrobenzamid, mit Anilin eine krystallinische Substanz, wahrscheinlich Nitrobenzanilid; kurz das Nitrobenzoylchlorid zeigt ganz die ähnlichen Zersetzungen wie das Benzoylchlorid. *Fe.*

Benzoylcyanid. Benzoylcyanür. Cyanbenzoyl. Formel: $C_{16}H_5O_2N = C_{14}H_5O_2 . Cy$, (1832) von Liebig und Wöhler[3]) entdeckt, später auch von H. Strecker[4]) untersucht. Es bildet sich nicht bei Einwirkung von Cyangas auf Benzoylwasserstoff, entsteht aber leicht durch doppelte Zersetzung beim Destilliren von gleichen Aequivalenten Quecksilbercyanid und Benzoylchlorid. Es destillirt hier als goldgelbes Oel über, welches durch Rectification farblos erhalten wird. Nach H. Strecker erstarrt das Oel beim Stehen nach einiger Zeit krystallinisch, und beim Auswaschen mit warmem Wasser, so lange dieses noch Quecksilbersalz enthält, bleibt dann Cyanid zurück, welches nach dem Erkalten zwischen Fliesspapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet, reines Cyanbenzoyl ist.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIII, p. 339. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 268. — [3]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. III, S. 267.
[4]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 62.

Digitized by Google

Es ist, nach Liebig und Wöhler, ein farbloses Oel, nach H. trecker ein farbloser krystallinischer Körper bei 31°C. schmelzend ıd beim langsamen Erkalten in oft zollgrossen tafelförmigen Krystallen starrend; es hat einen stechenden, stark zu Thränen reizenden Ge-ıch, entfernt an den des Zimmtöls erinnernd, es schmeckt beissend sslich, hinterher nach Blausäure, es ist schwerer als Wasser, siedet i 206° bis 208°C., ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer eissen stark russenden Flamme. Das flüssige farblose Cyanid färbt h bald gelb; das krystallisirte Cyanbenzoyl hält sich in einem ver-hlossenen Gefässe unverändert, es färbt sich nicht. Es zersetzt sich Berührung mit Wasser in der Kälte langsam, und selbst beim Er-tzen erst nach einiger Zeit in Benzoësäure und Cyanwasserstoff; beim ochen mit wässerigem Kali zerfällt es in Cyankalium und benzoë-ıres Kali; in Berührung mit Zink und Salzsäure wird es zum grössten ıeil in Benzoylwasserstoff umgewandelt, während ein kleiner Theil das diesem isomere Benzoin übergeht (Kolbe). *Fe.*

Benzoylharnstoff, Benzureïd. Ein gepaarter Harn-ff (1854) von Zinin[1]) dargestellt. Seine Formel ist $C_{16}H_8N_2O_4$, er $C_2 \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H_3\end{matrix}\right\} N_2O_2$, d. i. Harnstoff ($C_2H_4N_2O_4$), in welchem Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Benzoyl vertreten ist. Oder wenn r Harnstoff ein primäres Amid $\left.\begin{matrix}C_2H_2NO_2\\H_2\end{matrix}\right\} N$, so ist das Benzureïd secundäres Amid: $\left.\begin{matrix}C_2H_2NO_2\\C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\} N$. Diese Verbindung entsteht bei ıwirkung von Benzoylchlorid auf Harnstoff:

$$\underbrace{C_{14}H_5O_2 . Cl}_{\text{Benzoylchlorid}} + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{C_{16}H_8N_2O_4}_{\text{Benzoylharnstoff}} + HCl$$

Um es darzustellen, werden 120 Thle. Harnstoff mit 140 Thln. nzoylchlorid[2]) übergossen in einem Oelbad auf 150° bis 155° C. itzt; nach vollständigem Schmelzen des Harnstoffs nimmt man die schung aus dem Oelbad und rührt gut um, worauf die Einwirkung er Temperaturhöhung vor sich geht, die Masse teigig wird, und Geruch des Chlorbenzoyls verschwindet. Beim Auswaschen der sse mit kaltem Alkohol bleibt das Benzureïd krystallinisch zurück; siedendem Alkohol umkrystallisirt bildet es lange dünne vierseitige ttchen. Der Benzoylharnstoff ist kaum in Wasser oder Aether lich, er löst sich in 100 Thln. kaltem und in 24 Thln. siedendem ohol. Er schmilzt, in einer Röhre gegen 200°C. erhitzt, zu einer farb-n Flüssigkeit, beim Erkalten krystallinich erstarrend; diese Masse erscheidet sich vom Benzoylureïd (s. S. 912) ausser in der Zusammen-ung auch durch grössere Löslichkeit und durch verschiedene Krystall-

---

[1]) Bullet. de l'acad. St. Petersb. T. XII, p. 281; Annal. d. Chem. u. Pharm. XCII, S. 403; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 355; Jahresber. v. Liebig Kopp 1854, S. 678. Diese Verbindung ist nicht zu verwechseln mit dem Benureïd von Laurent u. Gerhardt (s. d. Art.).

[2]) Die Zahlen entsprechen 2 Aeq. Harnstoff auf 1 Aeq. Benzoylchlorid; bei endung von weniger Harnstoff ward keine grössere Ausbeute erhalten, und es Benzoylchlorid nutzlos verloren (Zinin).

form. Etwas stärker erhitzt, zerfällt die Masse in Benzamid und Cyanursäure, welche Säure sich schon in der Hitze nadelförmig ausscheidet, während ersteres nach dem Erkalten durch kalten Alkohol gelöst wird:

$$\underbrace{3\,(C_{16}H_8N_2O_4)}_{\text{Benzoylharnstoff}} = \underbrace{3\,.\,C_{14}H_7NO_2}_{\text{Benzamid}} + \underbrace{3\,HO\,.\,C_6N_3O_3}_{\text{Cyanursäurehydrat}}.$$

Beim Erhitzen auf Platinblech verflüchtigt sich der Benzoylharnstoff nach dem Schmelzen unter Zersetzung, wobei der Geruch nach Benzonitril bemerkt wird.

Heisse ziemlich concentrirte Salzsäure löst das Benzureïd leichter als Wasser, und ohne es zu zersetzen. Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird durch Oxydation Benzoësäure gebildet. Ammoniak verändert es nicht. Kalilauge zersetzt es nicht in der Kälte, selbst nicht beim gelinden Erwärmen, wohl aber beim vollständigen Kochen, es zerfällt in Ammoniak, Kohlensäure und Benzoësäure:

$$\underbrace{C_{16}H_8N_2O_4}_{\text{Benzoylharnstoff}} + 4\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}} + N_2H_6.$$

Fe.

Benzoylhydrat s. Bittermandelöl, Abkömmlinge.

Benzoyljodid, Benzoyljodür, Jodbenzoyl, von Liebig und Wöhler[1]) entdeckt. Formel: $C_{14}H_5O_2\,.\,I$.

Es entsteht nicht direct; man erhält es durch Erwärmen von Jodkalium mit Benzoylchlorid. Es destillirt als braune Flüssigkeit über, die beim Erkalten zu einer krystallinischen, noch freies Jod enthaltenden, und daher braunen Masse erstarrt. Im reinen Zustand ist es farblos, blätterig krystallinisch, leicht schmelzbar, wobei es sich aber jedesmal unter Freiwerden von etwas Jod zersetzt. Im Uebrigen verhält es sich ganz wie das Benzoylbromid. (*Wr.*) *Fe.*

Benzoylige Säure. Wenn nach Berzelius der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_5$ als Benzoyl bezeichnet wird, so kann man das sauerstoffhaltende Radical $C_{14}H_5O_2$ als Benzoylbioxyd oder benzoylige Säure bezeichnen.

Benzoylnitril s. Benzonitril.

Benzoyloxyd s. Benzoëoxyd.

Benzoylperchlorid. Ein Perchlorid des sauerstofffreien Radicals $C_{14}H_5$, Zersetzungsproduct des Benzoylchlorids durch Phosphorperchlorid (s. S. 905).

Benzoylrhodanür, Benzoylsulfocyanid, Rhodan- oder Schwefelcyanbenzoyl. Von Quadrat 1849 entdeckt[2]). Zersetzungsproduct des rohen wie des blausäurefreien Bittermandelöls (vergl. Bittermandelöl, Verwandlungen durch Kohlensulfid und Ammoniak).

Formel $= C_{16}H_5NS_2 = C_{14}H_5\,.\,CyS_2$.

Diese Verbindung enthält keinen Sauerstoff, daher auch nicht eigentlich mehr Benzoyl ($C_{14}H_5O_2$), sondern den Kohlenwasserstoff

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. III, S. 266. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. LXXI, S. 13.

Digitized by Google

$C_{14}H_5$, den Berzelius früher als Benzoyl bezeichnete; der Zusammensetzung nach könnte diese Verbindung als eine Cyanverbindung des Sulfobenzoyls, $C_{14}H_5S_2$, bezeichnet werden; so weit dieser Körper bis jetzt untersucht ist, lässt sich eine solche Zusammensetzung nicht annehmen. Wenn man Kohlensulfid mit Ammoniak und Bittermandelöl mischt, so bilden sich zwei Schichten; in der unteren bald milchicht werdenden Schicht zeigen sich nach 2 bis 3 Tagen Krystalle von Benzoylsulfocyanid, die bei zu langem Stehen in der Flüssigkeit allmälig verschwinden. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit werden die Krystalle durch Abpressen zwischen Papier und Abwaschen mit Aether vollständig gereinigt.

Durch Einwirkung von Ammoniak und Kohlensulfid wandelt der Benzoylwasserstoff sich in Schwefelcyanbenzoyl um, während zugleich Schwefelammonium und Wasser entsteht:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + 3\,NH_3 + C_2S_4 = \underbrace{C_{16}H_5NS_2}_{\text{Schwefelcyanbenzoyl}} + 2\,NH_4S + 2\,HO.$$

Die gereinigten farblosen Krystalle sind prismatisch oder körnig; sie schmecken bitter, lösen sich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol oder Aether, wobei sie zersetzt werden. Eben so werden sie durch eine Auflösung von Eisenchlorid zerlegt. An der Luft färben sie sich gelb und nehmen einen eigenthümlichen Geruch an, sie zersetzen sich in der Wärme schon bei 100° C.

Wird wasserfreier Alkohol mit Schwefelcyanbenzoyl gekocht, so wird Sauerstoff aus der Luft aufgenommen, es bildet sich Kohlensäure und Schwefelammonium, welches Schwefel gelöst hält, und beim Erkalten scheidet sich ein neuer Körper in Blättchen ab, dessen Zusammensetzung durch die empirische Formel $C_{56}H_{24}N_2S_5$ ausgedrückt wird. Nach Laurent und Gerhardt ist dieser Körper wahrscheinlich $C_{20}H_9NS_2$; seine Entstehung ergiebt sich dann aus den Elementen von Rhodanbenzoyl und Alkohol, die unter Abscheidung von Wasser zusammentreten:

$$\underbrace{C_{16}H_5NS_2}_{\text{Rhodanbenzoyl}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} = C_{20}H_9NS_2 + 2\,HO.$$

Wenn man eine siedende Lösung von Sulfocyanbenzoyl in 40grädigem Alkohol zuerst mit etwas Ammoniak und dann mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein krystallinisches Pulver ab, dessen Zusammensetzung $= C_{56}H_{26}N_2S_5$ ist.

Eisenchlorid mit Schwefelcyanbenzoyl zusammengebracht, giebt eine bluthrothe Lösung von Schwefelcyaneisen, welche Salzsäure und Benzoylwasserstoff enthält, das beim Erhitzen überdestillirt; 3 Aeq. Benzoylsulfocyanid, 1 Aeq. Eisenchlorid und 6 Aeq. Wasser bilden 1 Aeq. Eisensulfocyanid ($Fe_2Cy_3S_6$), 3 Aeq. Salzsäure und 3 Aeq. Benzoylwasserstoff.

Wird das Schwefelcyanbenzoyl in einer Retorte im Oelbade erhitzt, so entweichen bei 120° C. Kohlensulfid, Ammoniak und Bittermandelöl, die in der Vorlage sogleich wieder auf einander reagiren. — Steigt beim weiteren Erhitzen die Temperatur des Rückstandes in der Retorte auf etwa 150° C., so wird dieser dünnflüssig, und es hört nach einiger Zeit alle Gasentwickelung auf. Der erkaltete Rückstand besteht dann aus einer gelben, harzartigen, in Alkohol löslichen Substanz,

Digitized by Google

und einem krystallinischen Körper, welcher in Alkohol unlöslich ist, und sich dadurch leicht von der harzartigen Substanz trennen lässt. Die in Alkohol unlöslichen Krystalle werden durch Salpetersäure oder durch Erhitzen für sich auf 100° C. nicht verändert; dieser Körper hat die Zusammensetzung $C_{15}H_5N$; er enthält die Elemente von Rhodanbenzoyl minus 1 Aeq. Kohlensulfid ($C_{16}H_5NS_2 - CS_2 = C_{15}H_5N$). In seinen Eigenschaften kommt dieses Zersetzungsproduct dem Benzoylazotid ($C_{30}H_{12}N_2$) sehr nahe, unterscheidet sich von ihm, wenn die Zusammensetzung beider richtig angegeben ist, jedoch durch den geringeren Wasserstoffgehalt. *Fe.*

Benzoylsäure s. **Benzoësäure.**

Benzoylsalicylamid, Benzoylsalicylaminsäure (Limpricht), ein secundäres Amid, d. i. Ammoniak, in welchem 2 Aeq. H ersetzt sind durch 1 Aeq. Salicyl und 1 Aeq. Benzoyl (s. unter Salicylamid).

Benzoylsalicylimid, Zersetzungsproduct des Benzoylsalicylamids (s. unter Salicylamid).

Benzoylsulfhydrat. Product der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium auf Benzoylwasserstoff (s. S. 921).

Benzoylsulfid, Schwefelbenzoyl [1]), von Liebig und Wöhler entdeckt. Formel: $C_{14}H_5O_2 . S$.

Man erhält es durch Destillation von Benzoylchlorid mit fein geriebenem Schwefelblei. Es destillirt als ein gelbes Oel über, welches zu einer weichen, krystallinischen gelben Masse erstarrt. Es hat einen unangenehmen Schwefelgeruch, wird nicht durch Kochen mit Wasser zersetzt und bildet mit einer siedenden Lösung von kaustischem Kali nur langsam benzoësaures Kali und Schwefelkalium. Es verbrennt mit leuchtender, russender Flamme unter Entwickelung von schwefliger Säure. Mit Alkohol zersetzt es sich nicht. *(Wr.) Fe.*

Benzoylsulfidamid, die Verbindung, welche, nach Cahours, bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzonitril entsteht (s. S. 894).

Benzoylsulfophenylamid, Amid, Benzoyl und Sulfophenyl enthaltend (s. bei Sulfophenylamid S. 883).

Benzoylureïd [2]). Product der Einwirkung von Harnstoff auf Benzoylwasserstoff (vergl. Benzoylwasserstoff, Verwandlungen durch Harnstoff). Von Laurent und Gerhardt entdeckt.

Seine empirische Zusammensetzung giebt die Formel $C_{50}H_{28}N_8O_8$.

Es lässt sich ansehen als Harnstoff ($C_2H_4N_2O_2$), in welchem in vier Aequivalenten 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. des im Benzoyl enthaltenen Kohlenwasserstoffs, $C_{14}H_5$, ersetzt sind $= C_8H_{13}(C_{14}H_5)_3N_8O_8$ oder $C_2H_4N_2O_8 + 3[C_2H_3(C_{14}H_5)N_2O_2]$. Die Verbindung enthält also nicht das eigentliche Benzoyl, daher der Name nicht ganz richtig (s. Benzoylharnstoff von Zinin).

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. III, S. 267. — [2]) Comt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhardt, Avril 1850, p. 119.

Digitized by Google

Diese Verbindung bildet sich beim Erwärmen von Harnstoff mit Benzoylwasserstoff unter Abscheidung von Wasser:

$$\underbrace{4 \, . \, C_2 H_4 N_2 O_2}_{\text{Harnstoff}} + \underbrace{3 \, . \, C_{14} H_6 O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} = \underbrace{C_{50} H_{28} N_8 O_8}_{\text{Benzoylureïd}} + 6 \, HO.$$

Um Benzoylureïd darzustellen, mischt man 5 Thle. gepulverten Harnstoff mit 2 Thln. Benzoylwasserstoff und erwärmt das Gemenge, am besten in einer Schale unter Umrühren mit einem Pistill, nicht ganz auf 100° C. — Zuerst wird der Harnstoff gelöst, und nach einigen Minuten wird dann die ganze Masse fest. Sie wird nach dem Erkalten gepulvert, zuerst mit Aether ausgewaschen, um das unverbundene Oel zu lösen, dann mit Wasser ausgekocht, um den freien Harnstoff zu trennen.

Der Rückstand wird nun bei 120° C. getrocknet. Es wird so ein weisses unkrystallinisches Pulver erhalten, welches unlöslich in Wasser und Aether ist, sich aber in Alkohol löst, und beim Verdampfen desselben sich in weissen amorphen Rinden absetzt. —

Bei 170° C. wird das Benzoylureïd gelb, steigt die Temperatur nur um wenige Grade, so bemerkt man schon den Geruch nach Bittermandelöl; in einer Retorte noch stärker erhitzt, erfolgt Zersetzung, es geht Bittermandelöl und ammoniakalisches Wasser über, und es bleibt ein gelber, in Alkohol und Aether unlöslicher Rückstand, der bei höherer Temperatur sich verflüchtigt.

Verdünnte Säuren zersetzen das Benzoylureïd in der Kälte nicht, in der Wärme zerfällt es dadurch in Bittermandelöl und Harnstoff. Ammoniak zersetzt es selbst beim Kochen nicht; wird es mit concentrirter Kalilauge gekocht, so löst es sich langsam auf; mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich Ammoniak und Bittermandelöl und aus der alkalischen Lösung scheiden sich beim Erkalten krystallinische Blättchen aus, welche alle Eigenschaften des benzoësauren Kalis haben.

Ein Nitrobenzoylureïd bildet sich wahrscheinlich in analoger Weise, wie das Benzoylureïd beim Erhitzen von Harnstoff mit Nitrobenzoylwasserstoff (s. d. unter Benzoylwasserstoff, Abkömmlinge S. 926).

Verschieden von dem Benzoylureïd Laurent's ist das Benzureïd (s. d.) von Zinin. *Fe.*

Benzoylvaleramid, Amid, Benzoyl und Valeryl enthaltend (s. unter Valeramide).

Benzoylwasserstoff. Benzoylhydrür. Benzaldehyd. Benzoyloxydhydrat. Pikramyloxyd. Stilbenoxyd. Blausäurefreies ätherisches Bittermandelöl. Ein aldehydartiges Oel, Hauptbestandtheil des flüchtigen Bittermandelöls. Empirische Formel: $C_{14} H_6 O_2$; die rationelle ist nach Liebig und Wöhler $C_{14} H_5 O_2 . H$. Nach Berzelius und Laurent $C_{14} H_6 . O_2$. Liebig und Wöhler fanden (1832) zuerst den Zusammenhang zwischen Bittermandelöl und Benzoësäure, sie erkannten, dass beide Verbindungen ein gleiches Radical enthalten, sie stellten die Verbindung, $C_{14} H_5 O_2$, das Benzoyl, als solches auf und bezeichneten danach das reine Oel als Benzoylwasserstoff. Berzelius, von der Ansicht aus-

Digitized by

gehend, dass die Radicale sauerstofffrei seien, so wie Laurent nahmen an, dass der von dem Letzteren entdeckte Kohlenwasserstoff, der Stilbylwasserstoff (s. unten S. 932), das Radical dieses Oels sei; Laurent nannte es Stilben (von στίλβω, ich glänze), Berzelius gab ihm den Namen Pikramyl (aus den ersten Silben von πικρός, bitter, und ἀμυγδάλη, Mandel, gebildet); das Oel ist danach das Oxyd dieses Radicals, also Stilbenoxd oder Pikramyloxyd. Nachdem in der neueren Zeit dieses Oel unzweifelhaft den Aldehyden angereiht werden muss, wird es, nach Liebig und Wöhler, allgemein als Benzoylwasserstoff $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ angesehen, oder als ein Phenyl-Formylaldehyd = $\left.\begin{matrix} C_2(C_{12}H_5)O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$.

Dieses Oel ist im Oel der bitteren Mandeln, wie auch in dem der Blätter und Kerne von *Amygdalus persica*, und in dem der Blätter, Beeren und Blüthen von *Prunus padus*, und der Kerne von Kirschen u. s. w. enthalten. Es findet sich nicht fertig gebildet in den genannten Pflanzentheilen, sondern wird hier neben andern Producten erst aus dem Amygdalin der Pflanzen unter Einwirkung von Emulsin bei Gegenwart von Wasser gebildet (s. Amygdalin, Bd. I, S. 762), wie früher ausführlich beschrieben ist.

Es bildet sich ausserdem aber auch bei verschiedenartigen Oxydationsprocessen, so beim Kochen von Amygdalin oder Amygdalinsäure selbst, von Benzoëalkohol, Zimmtöl, Zimmtsäure, Cinnameïn oder von Benzoëharz mit Salpetersäure, bei der Einwirkung von Chromsäure auf Stilbylwasserstoff oder Styracin, durch Zersetzung von Mandelsäure mit Braunstein und Schwefelsäure, so wie bei der Oxydation von Caseïn, Albumin, Fibrin oder Leim mittelst Chromsäure oder Braunstein und Schwefelsäure [1]).

Besonders interessant ist die Umwandelung der Benzoësäure in den Aldehyd durch rasche Destillation eines innigen Gemenges von benzoësaurem und ameisensaurem Kalk. Die Zersetzung ist hier folgende:

$$\underbrace{CaO.C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësaurer Kalk}} + \underbrace{CaO.C_2HO_3}_{\text{Ameisensaurer Kalk}} = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + 2\,CaO.C_2O_4.$$

Neben diesen Producten bilden sich gleichzeitig andere; das ölige Destillat wird daher mit doppelt-schwefligsaurem Kali behandelt, und aus der dabei entstehenden krystallinischen Verbindung, nachdem sie gereinigt, durch Wasser und kohlensaures Natron der reine Benzoylwasserstoff abgeschieden (S. 916) (Piria [2]).

Nach Kolbe [3]) lässt sich aus Cyanbenzoyl das Hydrür erhalten, wenn man jene Verbindung mit Zink und Salzsäure gelinde erwärmt; das Cyanür färbt sich bald gelb, und das Metall, welches in grossem Ueberschuss genommen werden muss, überzieht sich mit einer gelben schmierigen Masse, welche Benzoylwasserstoff und Blausäure (beide vielleicht verbunden) und Benzoïn enthält. Beim Erwärmen der Masse

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 1; Bd. LXIV, S. 39. — [2]) Cimenti de Matteucci et Piria T. III, p. 126; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVIII, p. 113; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 104. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 344; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 202; Chem. Soc. Qu. J. T. IX, p. 266.

Digitized by Google

nit Kalilauge bilden sich gelbröthliche Oeltropfen, die bei der Destillation reinen Benzoylwasserstoff geben. Die gleiche Zersetzung scheint las Cyanbenzoyl bei der Behandlung mit Quecksilber und Salzsäure zu erleiden; wird die damit erhaltene saure Lösung nach dem Abgiessen eingedampft, und der Rückstand mit Braunstein erhitzt, so wird Benzoylwasserstoff erhalten (Kolbe). Endlich lässt sich der Benzoylwasserstoff auch aus dem Benzoylchlorid mittelst Wasserstoffkupfer (nach Wurtz' Verfahren dargestellt) erhalten, indem man das Chlorid auf die Kupferverbindung giesst, wobei sich folgende Zersetzung zeigt:

$$\underbrace{C_{14}H_5O_2 . Cl}_{\text{Benzoylchlorid}} + Cu_2H = \underbrace{C_{14}H_5O_2 . H}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + Cu_2Cl.$$

Ein Theil des Wasserstoffkupfers zerfällt schon durch die bei der Reaction auftretende Wärme in seine Elemente; wird das unzersetzte Benzoylchlorid mit heissem Wasser zersetzt, so zeigt der Rückstand den Geruch des Benzoylwasserstoffs (Chiozza [1]).

Das einzige Material, um sich grössere Mengen des Benzoylwasserstoffs zu verschaffen, ist bis jetzt das ätherische Bittermandelöl (s. d.), welches der Hauptmasse nach die genannte Verbindung enthält, ausserdem aber als nie fehlenden Bestandtheil Blausäure, dann etwas Benzoësäure, Benzoin und Benzimid. Die letzteren Verbindungen können durch Rectification des Oels allein schon abgeschieden werden, sie bleiben im Rückstande; die Blausäure geht hierbei aber mit demselben über und zwar mit den erten Portionen des Destillats, so dass das späterhin übergehende Oel blausäurefrei ist.

Um das rohe Bittermandelöl ganz blausäurefrei zu erhalten, muss die Säure durch Zusatz passender Körper gebunden werden; gewöhnlich wird das Oel hierzu mit Kalkhydrat und etwas gelöstem Eisenchlorür durch starkes Schütteln innig vermischt und nach 1- bis 2tägigem Stehen damit destillirt, wobei das Cyan als Berlinerblau zurückbleibt. Oder man digerirt das rohe Oel unter häufigem Schütteln mit feingeriebenem Quecksilberoxyd und Wasser, oder (nach Grindley [2]) mit einem gleichen Volumen Wasser und einem Gemenge von Quecksilberoxyd und Kalk unter Zusatz von etwas Eisenchlorür, und nachherigem Destilliren des abgegossenen Oels, welches dann durch Schütteln mit gebranntem Kalk oder Chlorcalcium getrocknet wird.

Es ist auch empfohlen, zur Reinigung das rohe Bittermandelöl in Alkohol zu lösen, und diese Flüssigkeit mit einer neutralen Lösung von Eisenchlorid und etwas wässerigem Kalihydrat zu versetzen; nachdem die Lösung in einem Stöpselglase einige Zeit unter öfterem Schütteln gestanden hat, wird sie mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, und dann filtrirt (Groves [3]). Diese Methode ist nur anwendbar, wenn das Oel in Lösung gebraucht werden soll.

Ein Vorschlag (von Whipple [4]), das rohe Oel bei der Destillation in einer Lösung von salpetersaurem Silber aufzufangen, wieder zu destilliren und nochmals mit Silberlösung zu behandeln, scheint ungeeignet,

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXVI, p. 631; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIX, p. 221; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 232. — [2]) London Ph. Journ. and Transact. Vol. VII, No. 1, p. 13; Pharm. Centralbl. 1849, S. 655. — [3]) Pharm. Journ. Transact. Vol. XIII, p. 599. — [4]) Pharm. Journ. Transact. Vol. XIII, p. 597.

Digitized by Google

da nach der Angabe von 32 Thln. rohem Oel nur 6 Thle. reines Oel erhalten wurden.

Die Reinigung des Oels mit Eisenoxyduloxydlösung bei Gegenwart von Alkali erscheint daher am zweckmässigsten. Die Destillation in Glasretorten ist hierbei wegen des Stossens unangenehm; nach Edwards soll man daher die Retorte inwendig mit einem Silberspiegel überziehen, indem man zuerst salpetersaures Silberoxyd mit überschüssigem Ammoniak versetzt hineinbringt und dann das Silber durch Honig reducirt (Edwards [1]).

Nach Maclagan kann das Oel durch Behandeln mit Eisensalz und Alkali vollkommen blausäurefrei erhalten werden, so dass es, mit Kalium erhitzt (nach Lassaigne's Methode), keinen Gehalt an Stickstoff mehr zeigt.

Um das gereinigte Oel auf Blausäure zu prüfen, wird es mit Wasser unter Zusatz von etwas Alkali geschüttelt und die wässerige Flüssigkeit nach dem Abscheiden des nicht gelösten Oels mittels Eisenoxyduloxydlösung oder mit salpetersaurem Silberoxyd wie gewöhnlich untersucht.

In manchen Fällen lässt sich der reine Benzoylwasserstoff aus dem unreinen Oel zweckmässig durch Einwirkung von doppelt-schwefligsaurem Natron darstellen, indem man das rohe Oel mit seinem 3- bis 4fachen Volumen einer Lösung des Salzes von 27° B. oder 1,231 specif. Gewicht schüttelt; die dabei erhaltenen Krystalle werden abgepresst, in einem Verdrängungsapparat mit kaltem Weingeist ausgewaschen, dann durch Abpressen getrocknet und durch Schütteln mit wenig Wasser und einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali zersetzt, wobei reiner Benzoylwasserstoff sich abscheidet, der getrocknet und rectificirt wird. Die Mutterlauge, woraus sich die Krystalle beim Schütteln des rohen Oels mit dem zweifach-schwefligsauren Salz abschieden, enthält fast alle Blausäure sowie die Benzoësäure und andere Substanzen. Der zum Auswaschen der Krystalle verwendete Alkohol enthält etwas Blausäure und hinterlässt beim Abdampfen einen braunen, stechend riechenden Rückstand, in dem körnige Krystalle einer noch nicht näher untersuchten organischen Verbindung bemerkbar sind, die vielleicht schon in dem rohen Oel enthalten war (Bertagnini [2]).

Diese letzte Reinigungsmethode erscheint besonders zweckmässig, wo es sich um Darstellung kleinerer Mengen von reinem Benzoylwasserstoff handelt.

Das reine Oel ist farblos, oder nach längerem Aufbewahren gelblich, es ist dünnflüssig und bricht das Licht stark; es hat einen eigenthümlichen angenehm aromatischen Geruch, kaum verschieden von dem des blausäurehaltigen Oels, und hat einen brennenden Geschmack; sein specif. Gewicht = 1,0499 bei 14,6° C. oder 1,063 bei 0°C.; seine Ausdehnung beträgt für jeden Grad zwischen 0° bis 152° C. $= 1 + 0{,}0009402t - 0{,}00000082045t^2 + 0{,}000000008060t^3$ (Kopp). Es löst sich in 30 Thln. Wasser und mischt sich in jedem Verhältniss mit Alkohol, Aether, mit flüchtigen oder fetten Oelen. Es siedet bei 179,1° C. bei 751,3^{mm}, und vergast ohne alle Zersetzung, das specif. Gewicht seines Dampfes berechnet sich bei einer Verdichtung auf 4 Volum zu 3,66.

---

[1]) Pharm. Journ. Transact. Vol. XIII, p. 600. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 186.

Digitized by Google

An der Luft entzündet brennt es mit russender Flamme. Der reine blausäurefreie Benzoylwasserstoff ist nicht giftig; im Thierkörper geht er in Hippursäure über (Wöhler und Frerichs [1]). Nach Versuchen von Maclagan [2]) brachte blausäurefreies Bittermandelöl in Gaben von 3 Drachmen bei Hunden nur Erbrechen hervor, ohne sonstige Nachtheile zu zeigen; Kanichen starben aber nach mehreren Stunden bei Dosen von 2 Drachmen, eben so tödtlich wirkte aber z. B. auch Nelkenöl.

Seinem chemischen Verhalten nach gehört der Benzoylwasserstoff zu den Aldehyden, verbindet sich wie diese mit den doppelt-schwefligsauren Alkalien und oxydirt sich leicht schon an der Luft zu Benzoësäure, er reducirt aber nicht das salpetersaure Silberoxyd. Der Benzoylwasserstoff löst sich in wässeriger schwefliger Säure viel leichter als in reinem Wasser; beim Erwärmen der Lösung scheidet das Oel sich in dem Maasse ab, als die Säure verdampft. Bei Gegenwart von Alkalien löst sich das Oel unter Einwirkung von überschüssiger schwefliger Säure sehr leicht; ebenso verhält es sich gegen saure schwefligsaure Alkalien; es entstehen hiebei zum Theil krystallinische Verbindungen.

In doppelt-schwefligsaurem Ammoniak löst sich Benzoylwasserstoff in jedem Verhältniss, gerade wie in Alkohol oder in flüchtigen Oelen; diese Lösung enthält wahrscheinlich die Verbindung des Oels mit dem sauren Alkalisalz neben einem etwaigen Ueberschuss des Oels; die reine Verbindung konnte aber nicht krystallisirt erhalten werden, sie scheint sehr löslich zu sein. Wird die trockene Verbindung mit überschüssigem Kalihydrat gemengt destillirt, so bilden sich (nach Gössmann). Amarin und Lophin (s. d. S. 938 u. 941).

Benzoylwasserstoff mit doppelt-schwefligsaurem Kali scheidet sich unter Erwärmung als ein Krystallbrei ab, wenn man das Oel mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kali (von 28° bis 30° B. oder 1,24 bis 1,26 specif. Gewicht) schüttelt. Die Krystalle werden nach dem Abpressen zwischen Papier in verdünntem siedenden Alkohl gelöst (bei zu langem Sieden findet Zersetzung statt); beim langsamen Erkalten der Lösung scheidet die Verbindung sich in glänzenden rectangulären Blättchen ab, trocken verändern sie sich an der Luft nur langsam; sie lösen sich nur wenig in kaltem Alkohol, leicht in reinem Wasser, schwieriger bei Gegenwart von saurem schwefligsauren Alkali, so dass in einer concentrirten Lösung dieses Salzes die Verbindung beinahe fast ganz unlöslich ist. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen für sich unter Abscheidung des Benzoylwasserstoffs; verdünnte Säuren wirken erst beim Erwärmen zersetzend ein; eine Lösung von kohlensaurem Alkali zersetzt sie sogleich unter vollständiger Abscheidung des reinen Benzoylwasserstoffs.

Benzoylwasserstoff mit doppelt-schwefligsaurem Natron, $C_{14}H_6O_2 + NaO.S_2O_4 + 2HO$, bildet sich beim Schütteln des Oels mit 3 bis 4 Vol. einer Lösung von doppelt-schwefligsaurem Natron von 1,23 specif. Gewicht; es bilden sich schnell Krystalle, welche, nachdem sie abgetrocknet sind, 2- bis 3mal aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt werden. Die Verbindung krystallisirt in weissen glänzen-

---

[1]) Annal. d. Chem. u Pharm. Bd. LXV, S. 337. — [2]) Pharm. Journ. Transact. Vol. XIII, p. 277.

Digitized by Google

den Prismen, die schwach nach Benzoylwasserstoff riechen, und nach diesem wie zugleich nach schwefliger Säure schmecken. In verschlossenen Gefässen lassen die Krystalle sich unverändert aufbewahren, selbst an der Luft verändern sie sich nur langsam. Sie lösen sich leicht in Wasser, und beim Erkalten der warm gesättigten Lösung scheiden sich wieder grosse Krystalle ab. Die Verbindung löst sich in starkem Alkohol nicht in der Kälte, und nur wenig beim Erwärmen; leicht löslich sind sie in verdünntem Weingeist. Gegen verdünnte Säuren, wie gegen Lösungen von doppelt-schwefligsaurem oder einfach-kohlensaurem Alkali verhalten sie sich wie das Kalisalz. Brom und Jod lösen sich bei Zusatz von Wasser mit der Verbindung zu einer farblosen, Schwefelsäure haltenden Flüssigkeit, während Benzoylwasserstoff sich abscheidet; Salpetersäure zersetzt das trockene Salz in gleicher Weise. Vorsichtig an der Luft erhitzt zersetzt die Verbindung sich, ohne zu verkohlen, in entweichende schweflige Säure und Benzoylwasserstoff, während einfach-schwefligsaures Alkali zurückbleibt; beim Erhitzen im Wasserstoffgasstrom findet die Zersetzung schon unter 100° C. statt.

Die wässerige Lösung von schwefligsaurem Benzoylwasserstoff-Alkali giebt mit Chlorbarium einen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag; sie fällt auch die Bleisalze und Silbersalze; es scheint dass die Niederschläge einen Theil des Oels enthalten (Bertagnini[1]).

Verwandlungen des Benzoylwasserstoffs. Der Benzoylwasserstoff geht bei Einwirkung anderer Körper sehr leicht in mannigfache Zersetzungsproducte über, aber auch für sich allein scheint er sehr geneigt zu sein, vielleicht ähnlich dem Acetylaldehyd, in isomere Verbindungen überzugehen; oder es sind die Oele, welche aus bitteren Mandeln, aus Kernen von Kirschen und Pfirsichen, aus Pfirsichblättern u. dgl. erhalten werden, abgesehen von ihrem Gehalt an Blausäure, Benzoësäure u. s. w., wenn auch von gleicher Zusammensetzung, doch unter sich verschiedenartige Körper. Anders lässt sich kaum die Thatsache erklären, dass, wenn auch vielleicht nicht vollständig, gereinigter Benzoylwasserstoff mit demselben Agens oft so verschiedene Zersetzungsproducte bildet, und dass es selbst bei möglichst gleicher Behandlung nicht immer gelingt, willkürlich den einen oder andern Abkömmling darzustellen. Die Länge der Zeit, welche die einzelnen Agentien bis zur Vollendung der Reaction oft einzuwirken haben, die geringe Ausbeute an Producten und die Kostspieligkeit der Substanz sind weitere Ursachen, dass über die Bedingungen der Bildung der einzelnen Producte und über ihre Eigenschaften noch viele Zweifel aufzuklären sind. Man kann nicht unbedingt behaupten, dass alle von Laurent und Anderen dargestellte Körper wirklich einfache chemische Verbindungen sind; hier, wo meistens mit so geringen Mengen gearbeitet wurde, oft mit schwerlöslichen, unkrystallinischen, und schwierig darzustellenden Körpern, sind nicht die nöthigen Garantien für die Reinheit der Substanz gegeben; bei Wiederholung der schwierigen und zeitraubenden Arbeiten Laurent's werden unstreitig manche Resultate abweichend von den früheren erhalten werden. Vor Allem wäre es wesentlich, hier nur mit schwefligsaurem Alkali gereinigtes Oel zu verwenden, um sicher zu sein, das Benzoylaldehyd in Anwendung zu bringen.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 179; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 625.

Digitized by Google

Die beobachteten Zersetzungen sind hervorgebracht:

1) Durch Wärme. Der Benzoylwasserstoff verträgt selbst schwache Glühhitze, ohne sich zu zersetzen; leitet man den Dampf desselben durch eine rothglühende, mit Porzellanstücken gefüllte Röhre, so zerfällt er in Benzol und Kohlenoxyd:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} = \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol}} + \underbrace{C_2O_2}_{\text{Kohlenoxyd.}}$$

2) Durch Sauerstoffgas. An der Luft oxydirt das Oel sich bald; in lufthaltenden oder nicht luftdicht verschlossenen Gefässen bilden sich bald Krystalle, die früher wohl als Bittermandelölcamphor bezeichnet, von Stange, später von Liebig und Wöhler als Benzoësäure erkannt wurden. Lässt man einige Tropfen Bittermandelöl auf einem Uhrglase an der Luft verdampfen, so bleibt ein krystallinischer Rückstand von Benzoësäure. Die Berührung mit Wasser begünstigt die Oxydation des Oels wesentlich. Schönbein[1]) hat nachgewiesen, dass der Sauerstoff sich zugleich in Ozon verwandele, daher beim Schütteln von Luft mit Benzoylwasserstoff, dem etwas Indigolösung zugesetzt ist, der Indigo sich entfärbt, während Benzoësäure sich bildet; der Benzoylwasserstoff hat also überhaupt die Fähigkeit, den Sauerstoff in Ozon zu verwandeln, besonders leicht findet die Umwandlung im Sonnenlicht statt.

3) Durch Manganhyperoxyd oder andere Hyperoxyde und Schwefelsäure. Das Oel oxydirt sich dabei schnell in gleicher Weise wie durch freien Sauerstoff.

4) Durch Salpetersäure. Mässig starke Säure löst das Oel, verwandelt es aber nicht in der Kälte, und selbst in der Wärme langsam in Benzoësäure. Concentrirte rauchende Salpetersäure oder ein Gemenge von Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure löst das Oel leicht, auf Zusatz von Wasser scheidet sich Nitrobenzoylwasserstoff, neben einem gelben öligen, nicht näher untersuchten Körper, dessen Bildung nicht vermieden werden konnte, ab (Bertagnini), (s. Abkömmlinge S. 923).

5) Durch Schwefelsäure. Wasserfreie Säure löst das reine Oel ohne Schwärzung; nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser und Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt hinterlässt das Filtrat beim Verdampfen Bittermandelöl-schwefelsauren Baryt als eine zähe Masse. Aus der Lösung des Barytsalzes können durch doppelte Zersetzung mittelst der Sulphate von Zink oder Magnesia krystallisirbare Salze dieser gepaarten Schwefelsäure erhalten werden (Mitscherlich). Eine weitere Untersuchung fehlt.

Schwefelsäurehydrat löst den Benzoylwasserstoff, die Mischung ist roth und wird besonders beim Erwärmen schnell schwarz unter Entwickelung schwefliger Säure. Ob sich bei Einwirkung von gewöhnlicher oder von rauchender Schwefelsäure auf reinen Benzoylwasserstoff auch das Benzoylhydrat oder die Stilbilsäure (s. unter Bittermandelöl) bildet, oder ob hiezu die Gegenwart von Blausäure nothwendig ist, ist noch nicht erwiesen.

6) Durch Chlor. Chlor bildet bei Einwirkung auf Benzoylwasserstoff verschiedene Producte, deren Zusammensetzung und Entstehungsweise noch nicht hinreichend erklärt ist. Chlorgas durch Ben-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 129.

Digitized by Google

zoylwasserstoff geleitet, verwandelt dieses unter Abscheidung von Salzsäure in Benzoylchlorid, $C_{14}H_5O_2 . Cl$ (s d.); diese Umwandlung ist meistens unvollständig, und es entsteht dann zugleich, besonders bei feuchtem Chlorgas, eine Verbindung von Benzoylwasserstoff mit Benzoylchlorid, $C_{14}H_6O_2 . C_{14}H_5ClO_2 = C_{28}H_{11}ClO_4$, ein Körper, der von Laurent und Gerhardt[1]) entdeckt, und isomer ist mit dem Benzilchlorür von Cahours (s. S. 821).

Zur Darstellung des Benzoylwasserstoff-Benzoylchlorids lässt man das Oel, nachdem es mit überschüssigem Chlor behandelt ist, in einem verschlossenen Glase einige Zeit stehen; man sieht im Laufe von einigen Wochen dann glänzende Krystallblättchen sich abscheiden, deren Masse zunimmt, so dass nach etwa vier Wochen das Oel fast vollständig fest geworden ist. Durch Abwaschen mit kaltem Alkohol und Trocknen auf Fliesspapier über Schwefelsäure erhält man das Benzoylwasserstoff-Benzoylchlorid als farblose glänzende Krystalle, welche der Benzoësäure ähnlich sehen, aber sich nicht wie diese Säure in kaltem Alkohol lösen. In der Hitze werden sie durch Alkohol leicht zerlegt, bei Zusatz von etwas Ammoniak bildet sich Salmiak und benzoësaures Ammoniak oder Benzamid. Auch Wasser zerlegt die Krystalle beim Erhitzen schnell, es bildet sich Benzoësäure, Benzoylwasserstoff und Salzsäure. — Concentrirte Schwefelsäure färbt die Verbindung sogleich gelb unter Entwickelung von Salzsäure, und Wasser verwandelt sie dann in Benzoylwasserstoff und Benzoësäure.

Die im trockenen Zustande geruchlose Flüssigkeit stösst feucht sogleich Salzsäuredämpfe aus und riecht dann nach Bittermandelöl. — Vorsichtig erhitzt, schmilzt das Benzoylwasserstoff-Benzoylchlorid ohne Zersetzung; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus zeigt es den Geruch nach Benzoylchlorid; durch Destillation erhält man ein Gemenge von Benzoylwasserstoff und Benzoylchlorid.

Pelouze hat auch durch Einwirkung von feuchtem Chlorgas auf Benzoylwasserstoff einen krystallinischen Körper erhalten, der nach Laurent[2]) die Zusammensetzung der Benzoësäure hatte, aber von dieser sich dadurch wesentlich unterschied, dass er bei der Behandlung seiner alkoholischen Lösung mit Ammoniak sich vollständig in Benzamid verwandelt.

Laurent's Stilbesilsäure ist durch Einwirkung des Chlors auf rohes Bittermandelöl dargestellt und deshalb dort beschrieben, weil es sich nicht entscheiden lässt, ob es auch aus reinem Benzoylwasserstoff erhalten werden kann.

Vom Benzoylhydrat (s. d. unter Bittermandelöl, Abkömmlinge) ist nicht deutlich nachgewiesen, ob es überhaupt durch Einwirkung von Chlorgas auf Benzoylwasserstoff, reinem oder blausäurehaltendem, entstehe. Der benzoësaure Benzoylwasserstoff ist von Winckler aus rohem Bittermandelöl dargestellt, daher dort beschrieben, obgleich der Zusammensetzung nach man annehmen dürfte, dass er sich aus reinem Benzoylwasserstoff bildet.

7) Durch Chlorschwefel. Bis jetzt ist nur das Verhalten desselben gegen rohes Bittermandelöl (s. bei diesem) untersucht.

8) Durch Phosphorperchlorid. Beim Zusammenbringen die-

---

[1]) Compt. rend. des trav. de ch. par Laurent et Gerhardt, Avril 1850, p. 123. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXII, p. 789.

ses Chlorids mit Benzoylwasserstoff findet eine heftige Einwirkung statt, es bildet sich Phosphoroxychlorid und Chlorobenzol, und in Folge der dabei sich entwickelnden Wärme destillirt ein Theil der Producte über (Cahours); die Zersetzung ist diese:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + PCl_5 = \underbrace{C_{14}H_6Cl_2}_{\text{Chlorobenzol}} + P\left.\begin{matrix}O_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}.$$

Beim Erwärmen des Gemenges destillirt bei 100° bis 112°C. das Phosphoroxychlorid über; bei Behandlung des bei dieser Temperatur nicht flüchtigen Theils der Flüssigkeit mit Wasser und Kalilauge, Trocknen der Flüssigkeit über Chlorcalcium und Rectificiren bei 206° bis 208°C. wird das Chlorobenzol rein erhalten. Dieser Körper ist von Cahours entdeckt, später von H. Buff, von Wicke und von A. Engelhardt untersucht; er muss, nach Wicke, als das Chlorür eines Radicals, $C_{14}H_6$, betrachtet werden, welches dem zweisäurigen Alkohol $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ angehört, den er Benzolalkohol nennt (s. unten S. 927).

9) Wird Chloracetyl mit trockenem Benzoylwasserstoff zu gleichen Aequivalenten in zugeschmolzenen Glasröhren auf 120° bis 130°C. 10 bis 20 Stunden erhitzt, so bildet sich Salzsäure und Zimmtsäure, welche sich zum Theil schon beim Erkalten der Flüssigkeit abscheidet, theils durch Auskochen derselben mit Ammoniak haltendem Wasser und Fällen mit Salzsäure darstellen lässt. Wird das Gemenge von Chloracetyl mit Benzoylwasserstoff auf 200°C. erhitzt, so bildet sich eine feste graue amorphe Masse, welche etwas Zimmtsäure enthält, aber nicht weiter untersucht ist (Bertagnini[1]). Die Bildung der Zimmtsäure hierbei giebt folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_4H_3O_2 . Cl}_{\text{Chloracetyl}} + \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} = HCl + \underbrace{C_{18}H_8O_4}_{\text{Zimmtsäure.}}$$

10) Brom löst sich beim Vermischen mit Benzoylwasserstoff unter Erwärmen auf, es entwickeln sich sogleich dicke Dämpfe von Bromwasserstoff, zugleich bildet sich Benzoylbromid (s. d. S. 903).

Jod wirkt nicht auf Benzoylwasserstoff ein.

11) Durch Schwefelwasserstoff wird das Oel zerlegt unter Bildung von Benzoylsulfhydrat; dasselbe Product entsteht aber leichter noch bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammoniak (s. S. 930).

12) Durch Schwefelammonium. Bei Behandlung von Benzoylwasserstoff mit Schwefelammonium entstehen verschiedenartige Producte, je nachdem die Reaction in wässeriger alkoholischer oder ätherischer Lösung vor sich geht, und je nachdem eine grössere oder geringere Menge von Alkali angewandt wird; doch kommen hiebei auch noch andere, nicht hinreichend ermittelte, Umstände in Betracht. Die noch unvollständig bekannten, namentlich von Laurent dargestellten Producte sind theils stickstofffreie, theils stickstoffhaltende Schwefelverbindungen; die Zusammensetzung mancher derselben ist noch nicht festgestellt, was zum Theil daran liegen mag, dass der Stickstoff nicht genau, meistens etwas zu niedrig bestimmt wird, vielleicht auch, dass sie noch nicht hinreichend rein erhalten wurden.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C. S. 125.

Digitized by Google

Bei Einwirkung von Schwefelammonium auf Benzoylwasserstoff in alkoholischer Lösung bildet sich Benzoylsulfhydrat, $C_{14}H_6S_2$, daneben Sulfazobenzoylwasserstoff oder Thiobenzaldin, $C_{42}H_{19}NS_4$ (s. beide S. 930); der letztere bildet sich namentlich auch in ätherischer Lösung.

13) Durch Ammoniak. Durch die Einwirkung dieses Körpers auf Benzoylwasserstoff bilden sich verschiedenartige Producte, die zum Theil sehr unvollständig bekannt sind, besonders hinsichtlich der Bedingungen ihrer Entstehung. Es treten dabei meist mehrere Producte nebeneinander auf, vielleicht nur weil das Oel ein Gemenge verschiedener Substanzen ist, und daher mögen manche als rein betrachtete Körper doch noch gemengt gewesen sein. Der Umstand, dass meistens nur geringere Mengen der einzelnen Producte erhalten wurden, und dass manche derselben nicht willkürlich wieder dargestellt werden konnten, hat eine vollständigere Untersuchung bis jetzt verhindert. Es ist möglich, dass in manchen Fällen die Stickstoffbestimmungen wegen der Mangelhaftigkeit der älteren hier noch angewandten Methoden etwas zu niedrig ausgefallen und dadurch unrichtige Formeln berechnet sind; wenigstens hat Laurent, der die meisten dieser Verbindungen untersucht hat, bei späteren Wiederholungen älterer Analysen zuweilen mehr Stickstoff gefunden als früher, wodurch dann die Formel einfacher wurde. Durch wässeriges Ammoniak ward aus dem Benzoylwasserstoff hauptsächlich das Hydrobenzamid (S. 934) und unter Umständen das Azobenzoilid ($C_{28}H_{11}N$) (S. 946) erhalten, mittelst weingeistigen Ammoniaks der Azobenzoilinwasserstoff (von Laurent für eigenthümlich gehalten und so benannt, später aber als Amarin erkannt) und die Benziminsäure (S. 946), unter anderen Umständen das Bibenzoilimid (Robson) (S. 947), welche Körper unter den Abkömmlingen des Benzoylwasserstoffs (a. a. O.) beschrieben sind.

14) Durch Cyanammonium. Bei Einwirkung von Cyanammonium in weingeistiger Lösung auf Benzoylwasserstoff bildet sich eine in Alkohol lösliche, weisse krystallinische Verbindung, das Benzhydramid (s. Bittermandelöl, Verwandlungen), identisch mit dem Product, welches bei Behandlung des blausäurehaltenden Oels mit reinem Ammoniak entsteht (Laurent und Gerhardt).

15) Durch Kohlensulfid und Ammoniak. Wenn Sulfokohlensäure mit Ammoniak und Benzoylwasserstoff zusammengebracht wird, so bilden sich zwei Schichten, aus denen sich bald Krystalle von Benzoylrhodanür abscheiden, während zugleich Schwefelammonium und Wasser aus den Elementen der zusammengebrachten Verbindungen gebildet ist:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + 3\,NH_3 + C_2S_4 = \underbrace{C_{16}H_5S_2N}_{\text{Benzoylrhodanür}} + 2.NH_4S + 2HO.$$

16) Durch Kalium. In trockenem reinen Oel löst sich das Metall allmälig ohne Wasserstoffentwickelung auf, während das Oel sich verdickt und dunkel wird.

17) Durch Kali- und Natronhydrat. Bei Berührung mit den ätzenden Alkalien absorbirt der Benzoylwasserstoff rasch Sauerstoff und verwandelt sich in Benzoësäure. Mit Kalihydrat für sich erhitzt, wird das Oel auch bei Abschluss von Luft unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu Benzoësäure oxydirt. Mit weingeistiger Kalilösung erhitzt

Digitized by Google

zerlegt der Benzoylwasserstoff ($2 . C_{14}H_6O_2$) sich unter Aufnahme von Wasser ($2 HO$) in Benzoësäure ($C_{14}H_6O_4$) und Benzylalkohol ($C_{14}H_8O_2$).

18) Durch Cyankalium. Reiner Benzoylwasserstoff giebt mit Cyankalium Benzoïn, diese dem Benzoylwasserstoff isomere Product, welches sich auch bei Einwirkung von Kalilösung auf blausäurehaltendes Bittermandelöl (s. dieses) bildet.

19) Durch Anilin und wahrscheinlich analog durch andere ähnliche Basen wird der Benzoylwasserstoff unter Abscheidung von Wasser in ein sauerstofffreies Anilid umgewandelt, das Stilbylanilin, Benzoylanilin von Laurent und Gerhardt (s. Bd. I, S. 1076):

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} = \underbrace{C_{26}H_{11}N}_{\text{Stilbylanilin}} + 2HO.$$

Harnstoff bringt mit dem Benzoylwasserstoff eine ähnliche Umwandlung hervor; es entsteht beim Erwärmen beider Körper aus 4 Aeq. Harnstoff ($4C_2H_4N_2O_2$) und 3 Aeq. Benzoylwasserstoff ($3 . C_{14}H_6O_2$) neben 6 Aeq. Wasser 1 Aeq. des von Laurent und Gerhardt entdeckten Benzoylureïds ($C_{50}H_{28}N_8O_8$) (s. S. 912).

Abkömmlinge des Benzoylwasserstoffs.

Von den Verwandlungsproducten des Benzoylwasserstoffs sind sehr viele nur unvollständig bekannt in Beziehung auf die rationelle Formel, aber nicht weniger ist man sogar oft wegen der empirischen Zusammensetzung unsicher. Einige dieser Verbindungen enthalten noch Benzoyl ($C_{14}H_5O_2$) als Radical; andere enthalten vielleicht den Kohlenwasserstoff $C_{14}H_5$, welchen Berzelius früher als Benzoyl bezeichnete; in einigen Verbindungen sind auch vielleicht 2 oder 3 Moleküle dieses Kohlenwasserstoffs zusammengetreten, oder es sind andere Radicale, wie Stilbyl, $C_{28}H_{11}$, oder ein anderer Kohlenwasserstoff gebildet. Bei dieser Unsicherheit ist eine systematische Anordnung der Zersetzungsproducte des Benzoylwasserstoffs nach der Zusammensetzung ganz unmöglich. Wir müssen daher die Producte nach ihrer Bildung folgen lassen.

1) Nitrobenzoylwasserstoff.

Benzoylnitrür. Substitutionsproduct des Benzoylwasserstoffs, (1851) von Bertagnini entdeckt[1]). Seine Formel $= C_{14}H_5NO_6 = C_{14}(H_4 . NO_4)O_2 . H$, oder weniger wahrscheinlich, $C_{14}H_5O_2 . NO_4$.

Diese Verbindung ist also nitrirter Benzoylwasserstoff oder das Nitrür des Benzoyls. Sie bildet sich bei Einwirkung von starker Salpetersäure auf Benzoylwasserstoff. Zu ihrer Darstellung mischt man zu rauchender Salpetersäure Bittermandelöl allmälig in kleinen Portionen zu, wobei es sich unter Wärmeentwickelung löst; fügt man nach 20 bis 30 Minuten Wasser hinzu, so scheidet sich das nitrirte Oel ab. Statt es in reiner Salpetersäure zu lösen kann man das Bittermandelöl mit dem 15- bis 20fachen Volumen eines Gemenges von Salpetersäure

[1]) Gaz. med. ital. T. I, Sér. II; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 259; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIII, p. 465; Pharm. Centralbl. 1852, S. 650; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 519.

Digitized by Google

(1 Vol.) und concentrirter Schwefelsäure (2 Vol.) mischen; man muss hiebei abkühlen, um Erhitzung zu vermeiden, und nach der Lösung die Säure alsbald mit ihrem 3- bis 4fachen Volumen Wasser mengen.

Der Nitrobenzoylwasserstoff scheidet sich aus der Säure als eine ölige Flüssigkeit ab, welche erst nach einigen Tagen erstarrt; die Krystalle enthalten noch ein gelbliches, unangenehm riechendes Oel beigemengt, von dem sie durch Auspressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus verdünntem kochenden Alkohol gereinigt werden.

Der Nitrobenzoylwasserstoff ist weiss und krystallinisch, rein fast geruchlos, er schmeckt etwas stechend, aber dem Bittermandelöl ähnlich. Er ist wenig in kaltem, aber leicht in siedendem Wasser löslich, sowie auch in warmem Alkohol, etwas weniger in Aether. Die Verbindung schmilzt beim Erwärmen zu einer farblosen Flüssigkeit; etwas stärker erhitzt, giebt sie Dämpfe ab, die verdünnt angenehm, concentrirter stechend riechen und reizend wirken. Die vorsichtig geschmolzene Masse erstarrt beim langsamen Erkalten bei 46°C.; bei Bewegung der Masse durch Umrühren steigt das Thermometer wieder auf 49°C. Sie verflüchtigt sich beim Kochen mit Wasser in geringer Menge; in einem Gasstrome im Oelbade lässt sie sich vollständig und ohne Zersetzung überdestilliren; für sich lassen sich nur beim vorsichtigen Erhitzen kleine Mengen unverändert verflüchtigen.

Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen den Nitrobenzoylwasserstoff ohne Zersetzung; aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure scheidet die Verbindung sich in schönen, wie Benzoësäure aussehenden Krystallblättchen in dem Maasse ab, als die Säure an der Luft Feuchtigkeit anzieht und dadurch das Lösungsvermögen verliert.

Kohlensaure Alkalien lösen den Nitrobenzoylwasserstoff nicht leichter als Wasser. Er verbindet sich analog dem Benzoylwasserstoff mit doppelt-schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen (Bertagnini[1]).

Nitrobenzoylwasserstoff mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniumoxyd, $C_{14}(H_5 . NO_4)O_2 + NH_4O . S_2O_4 + 2HO$. Diese Verbindung bildet sich sogleich, wenn man Nitrobenzoylwasserstoff in gelinder Wärme in doppelt-schwefligsaurem Ammoniak löst; beim Abkühlen scheidet sich das Doppelsalz in kleinen durchsichtigen farblosen Prismen ab; sie krachen zwischen den Zähnen, schmecken bitter und etwas schweflig, sie lösen sich leicht in Wasser, und auch in siedendem Weingeist; aus der wässerigen Lösung kann die Verbindung nur schwierig wieder krystallisirt erhalten werden, dagegen leicht aus der alkoholischen Lösung. Das Salz nimmt an der Luft allmälig eine schwach violette Färbung an, ohne selbst nach Monaten sonst eine merkbare Zersetzung zu erleiden. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich auf Zusatz von Baryt- Silber- oder Bleisalzen die schwefligsauren Salze dieser Basen gemengt mit Nitrobenzoylwasserstoff ab; Platinchlorid zersetzt die gelöste Verbindung unter Bildung von Platinsalmiak. Durch Kochen mit Wasser wird die Doppelverbindung schnell zerlegt unter Abscheidung von krystallinischem Nitrobenzoylwasserstoff. Säuren zersetzen sie nicht in der Kälte, schnell beim Erwärmen. Ebenso verhalten sich die wässerigen Alkalien.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 189.

Digitized by Google

Nitrobenzoylwasserstoff mit zweifach-schwefligsaurem Natron, $C_{14}(H_5 . NO_4)O_2 + NaO . S_2O_4 + HO + 10$ aq. Aus einer Lösung von Nitrobenzoylwasserstoff in wässerigem sauren schwefligsauren Natron krystallisirt diese Verbindung in gelben Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus wenig siedendem Wasser beinahe farblos erhalten werden. Die Krystalle sind leicht in siedendem, weniger in kaltem Wasser löslich, sie verwittern an der Luft; bei 70° bis 80° C. verlieren sie 10 Aeq. Wasser, fast ohne sich sonst zu verändern; über 90° C. werden sie zersetzt; bei weiterem vorsichtigen Erhitzen entweicht Wasser, schweflige Säure und Nitrobenzoylwasserstoff, während neutrales schwefligsaures Natron zurück bleibt. Die wässerige Lösung der Verbindung zersetzt sich auch bald beim Sieden, sogleich bei Zusatz von Säure oder Alkali.

Die Umwandlungen, welche der Nitrobenzoylwasserstoff durch Einwirkung anderer Körper erleidet, sind denen des Benzoylwasserstoffs sehr ähnlich.

1) Durch Sauerstoff. Der Nitrobenzoylwasserstoff überzieht sich an (feuchter ?) Luft mit glänzenden Blättchen, ohne sich aber weder in der Kälte noch in der Wärme zu oxydiren. Nur in Berührung mit Alkalien zieht er leicht Sauerstoff an der Luft an, und geht dann in Nitrobenzoësäure über. Dieselbe Umwandlung erleidet er durch andere Oxydationsmittel, so durch starke Salpetersäure, besonders durch das Gemenge von Schwefelsäure mit Salpetersäure. — Concentrirte wässerige Chromsäure löst die Nitroverbindung unter starker Wärmeentwickelung, und nach wenigen Minuten erstarrt die Masse durch Ausscheidung von Nitrobenzoësäure.

2) Durch Chlor. Chlorgas zersetzt die Nitroverbindung erst bei Einwirkung von directem Sonnenlichte; es etwickelt sich Salzsäure, während sich eine gelbliche Flüssigkeit bildet, das Nitrobenzoylchlorid, $C_{14}(H_4 . NO_4)O_2 . Cl$ (S. 908).

3) Brom löst sich in geschmolzenem Nitrobenzoylwasserstoff, aber erst nach längerem Erwärmen bildet sich Bromwasserstoff und eine braune harzartige Masse, vielleicht das Nitrobromid.

4) Schwefelwasserstoffgas zersetzt bei längerem Einleiten in die alkoholische Lösung die Nitroverbindung; es scheidet sich ein weisslich graues lockeres, mehlartiges Pulver ab, dassen Zusammensetzung $= C_{14}(H_5 . NO_4)S_2$; es ist also ein Nitrosulfobenzoyl, entsprechend dem Sulfür des Wicke'schen Benzolalkohols, $C_{14}H_6S_2$, oder dem isomeren Benzoylsulfhydrat (s. S. 930). Es scheint nur dieses Product zu entstehen, und seine Bildung ergiebt sich aus der Gleichung:

$$C_{14}(H_5 . NO_4)O_2 + 2 HS = C_{14}(H_5NO_4)S_2 + 2 HO.$$

Der Schwefel haltende Körper zeigt in Wasser keinen merkbaren Geruch; zwischen den Fingern zerrieben wird er elektrisch und zeigt einen unangenehmen, fest haftenden Geruch. Ohne sich in den Flüssigkeiten zu lösen schmilzt er in siedendem Wasser zu undurchsichtigen Tröpfchen; in siedendem Alkohol backt er zusammen und im Aether wird er schon bei gewöhnlicher Temperatur durchscheinend und zähe. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung ohne Zersetzung, denn auf Zusatz von Wasser scheidet sie sich wieder unverändert ab. Salpetersäure zersetzt das Sulfür dagegen leicht, ganz concentrirte Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Heftigkeit, verdünnte erst beim Erwärmen; hiebei entsteht durch Oxyda-

Digitized by Google

tion des Schwefels Schwefelsäure, und zugleich regenerirter Nitrobenzoylwasserstoff. — Alkoholische Kalilösung löst das Sulfür schon in der Kälte; auf Zusatz von Wasser fällt eine braune Substanz nieder. — In einem Strom von Ammoniakgas oder mit gelöstem Ammoniak erwärmt, bildet sich Schwefelwasserstoff, und wahrscheinlich Trinitrohydrobenzamid (s. unten Hydrobenzamid S. 934).

5) Durch Cyanwasserstoffsäure, wenn sie concentrirt ist, wird der Nitrobenzoylwasserstoff leicht gelöst; aus der frisch bereiteten Lösung scheidet Wasser das Nitrür unverändert ab; blieb die Flüssigkeit aber erst einige Stunden stehen, so bildet sich eine zähe, an der Luft unveränderliche Flüssigkeit, welche in heissem Wasser löslich ist; beim Kochen der Körper mit Salzsäure entsteht neben Chlorammonium ein anderer in Wasser löslicher Körper.

6) Durch Cyankalium wird der Nitrobenzoylwasserstoff augenblicklich zersetzt. Das hier entstehende Product ist nicht weiter untersucht.

7) Kalihydrat bewirkt in Lösung schnell die Umwandlung der Wasserstoffverbindung in Nitrobenzoësäure; bei der wässerigen Lösung ist Erwärmung nöthig; bei der alkoholischen Lösung findet die Bildung von nitrobenzoësaurem Kali und in Folge desselben das Erstarren der Flüssigkeit fast augenblicklich statt.

8) Durch Ammoniak wird die Nitroverbindung analog dem Benzoylwasserstoff schnell in Trinitrohydrobenzamid $[C_{42}H_{15}(NO_4)_3N_2]$ verwandelt, welches bei Einwirkung von Kalilauge oder von Wärme in das isomere Trinitro-Amarin sich umsetzt.

9) Schwefelammonium reducirt in alkoholischer Lösung das Nitrobittermandelöl, es scheidet sich eine halbzähe Masse aus, ein Gemenge von einer Schwefel haltenden organischen Verbindung mit freiem Schwefel. Durch Auflösen in Aether wird die Verbindung von letzterem getrennt und bleibt beim Verdampfen als röthliche Flüssigkeit zurück, welche in Wasser und wässerigen Säuren unlöslich ist; beim Erhitzen zersetzt sie sich und entwickelt Schwefelwasserstoff; mit Salpetersäure gekocht, giebt sie Schwefelsäure und eine gelbe harzartige Substanz.

10) Schwefligsaures Ammoniumoxyd verwandelt die Nitroverbindung in ein saures, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Product.

11) Durch Harnstoff wird der Nitrobenzoylwasserstoff beim Zusammenschmelzen in analoger Weise zersetzt, wie der Benzoylwasserstoff, unter Abscheidung von Wasser bildet sich eine undurchsichtige, beim Erkalten erstarrende Substanz, wahrscheinlich ein Nitrobenzoylureïd, welches sich in reinem Alkohol kaum löst, beim Erhitzen mit Salzsäure haltendem Alkohol aber gelöst wird, indem es in Nitrobenzoylwasserstoff und Harnstoff zerfällt.

Digitized by Google

2) Benzolalkohol

nennt Wicke [1]) einen noch nicht isolirten, von ihm als zweisäurig bezeichneten Alkohol, dessen Formel in reinem Zustande $C_{14}H_8O_4$ wäre, also als $C_{14}H_6O_2 . 2HO$, oder als $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_6)''\\ H_2\end{matrix}\right\} O_4$ bezeichnet werden müsste. Das Radical dieser Verbindung findet sich zunächst in dem durch Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Benzoylwasserstoff entstehenden, von Cahours entdeckten Chlorobenzol ($C_{14}H_6Cl_2$ S. 921), aus welchem sich viele andere Verbindungen desselben Radicals darstellen lassen. Es gelang nicht durch Kochen mit Kalium oder Natrium aus dem Chlorür das Chlor abzuscheiden, und so das Radical zu isoliren. Auch der Alkohol dieser Reihe $C_{14}H_8O_4$ hat noch nicht für sich dargestellt werden können, indem er, wie es scheint, gleich in Wasser zerfällt und den Aether $C_{14}H_6O_2$, welcher letztere mit dem Benzoylwasserstoff isomer ist, und sogleich in diesen sich umwandelt. Dagegen haben sich leicht zusammengesetzte Aether, wie verschiedene Salze des Benzolalkohols darstellen lassen.

Das Chlorobenzol $C_{14}H_6Cl_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$ wird aus Phosphorperchlorid und Benzoylwasserstoff dargestellt. Zu dem ersteren, welcher sich in einer tubulirten Retorte befindet, lässt man nach und nach das letztere fliessen (auf 6 Aeq. des Chlorids etwa nur 5 Aeq. Bittermandelöl, um ersteres im Ueberschuss zu lassen, weil sonst beim Erhitzen leicht ein Theil der Mischung verkohlt und die Ausbeute an Chlorobenzol gering ist); man erhitzt dann, wobei zuerst bei 110° C. Phosphoroxychlorid, bei etwa 206° C. das Chlorobenzol überdestillirt. Durch Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren wird es gereinigt. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die in der Kälte einen schwachen, beim Erhitzen einen stark reizenden Geruch hat. Ihr specif. Gewicht ist 1,24; sie siedet ohne Zersetzung bei 206° bis 208° C; das specif. Gewicht des Dampfes ist 5,59. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Das Chlorbenzol verhält sich indifferent gegen freien Sauerstoff; dagegen wird es leicht zersetzt beim Erhitzen mit weingeistiger Kalilösung auf dem Wasserbade, etwas langsamer beim Erhitzen bis zu 100° C. mit wässeriger Kalilösung in zugeschmolzenen Glasröhren. Es bildet sich hier Chlorkalium und Benzoylwasserstoff.

$$\underbrace{C_{14}H_6Cl_2}_{\text{Chlorobenzol}} + 2KO = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + 2KCl.$$

Auch weingeistige Lösung von salpetersaurem Silber scheidet schon in der Kälte alles Chlor ab, wobei auch wieder Benzoylwasserstoff entsteht; nach Wicke's Ansicht ist letzteres hierbei das Umwandlungsproduct des zuerst entstandenen ihm isomeren Benzoläthers.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 356; Chem. Centralbl. 1857, S. 789; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 426. Kopp u. Will, Jahresber. 1857, S. 467. Vergl. Engelhardt: Petersb. Acad. Bull. T. XVI, p. 49; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 280; Chem. Centralbl. 1857, S. 657. H. Buff, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 288.

Digitized by Google

Trockenes Ammoniak, so wie kaltes wässeriges oder weingeistiges Ammoniak wirken nicht verändernd auf Chlorobenzol ein; mit Ammoniaklösung in zugeschmolzenem Rohr längere Zeit auf 100° C. erhitzt, zersetzt es sich in Salmiak und Benzoylwasserstoff.

$$\underbrace{C_{14}H_6Cl_2}_{\text{Chlorobenzol.}} + 2NH_3 + 2HO = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + 2NH_4Cl.$$

Das ganze Verhalten des Chlorobenzols spricht dafür, dass es nicht ein dem Benzoylwasserstoff analoger Körper, oder ein Substitutionsproduct desselben ist.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet das Chlorobenzol sich nicht; durch Einwirkung von weingeistigem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium verwandelt es sich in das entsprechende Sulfür des Sulfobenzols $C_{14}H_6S_2$, welches schon früher von Cahours entdeckt ist. Es ist isomer aber nicht identisch mit dem Sulfobenzoylwasserstoff (S. 930), ist weiss, perlmutterglänzend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, es schmilzt bei 64° C., und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; bei hoher Temperatur siedet es unter theilweiser Zersetzung, verdünnte Salpetersäure oxydirt es rasch unter Bildung von Schwefelsäure neben einem gelben in glänzenden Blättchen krystallisirenden, in Alkalien löslichen Körper (Cahours).

Auf trockenes Cyankalium wirkt das Chlorbenzol auch bei 100° C. nicht ein. Wird es mit weingeistiger Rhodankaliumlösung in verschlossenem Gefäss längere Zeit auf 100° C. erhitzt, so bildet sich neben Chlorkalium ein dem Schwefel ähnlich riechendes Oel.

Der Benzoläther bildet mit den entsprechenden Oxyden Doppeläther.

Aethylbenzoläther: $C_{22}H_{16}O_4 = 2C_4H_5O . C_{14}H_6O_2$ oder $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_6)'' \\ 2C_4H_5\end{matrix}\right\} O_4$. Eine Lösung von (2 Aeq.) Natrium in absolutem Alkohol mit (1 Aeq.) Chlorbenzol versetzt, wird einige Stunden gekocht, dann der Alkohol im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt, und der sich abscheidende Aether über Chlorcalcium getrocknet, und der fractionirten Destillation unterworfen.

Der Aethylbenzoläther ist eine wasserhelle, angenehm nach Geranium riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und siedet bei 222° C. unter Zersetzung eines kleinen Theils.

Amylbenzoläther: $C_{34}H_{28}O_4 = 2C_{10}H_{11}O . C_{14}H_6O_2$ oder $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_6)'' \\ 2C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\} O_4$. Die Verbindung wird wie die vorige dargestellt, aber statt durch Abscheiden mit Wasser, durch fractionirte Destillation gereinigt. Der Amylbenzoläther ist ölig, schwach gelblich gefärbt, riecht nach Fuselöl, ist leichter als Wasser, siedet annähernd bei 292° C., wobei aber ein ziemlich bedeutender Theil sich schon zersetzt.

Methylbenzoläther: $C_{18}H_{12}O_4 = 2C_2H_3O + C_{14}H_6O_2 = \left.\begin{matrix}(C_{14}H_6)'' \\ 2(C_2H_3)\end{matrix}\right\} O_4$. Die Verbindung wird genau wie die Aethylverbindung dargestellt und gereinigt. Sie ist wie diese wasserhell, und von angenehmem Geruch, ist schwerer als Wasser und siedet unter Zersetzung eines kleinen Antheils bei 208° C.

Digitized by Google

Die Verbindungen des Benzoläthers mit Säuren, oder die zusammengesetzten Benzoläther lassen sich leicht durch doppelte Zersetzung von Chlorobenzol mit den betreffenden Silbersalzen darstellen; am reinsten wird das essigsaure Silbersalz erhalten, weil es krystallisirbar ist. Die Verbindungen sind löslich in Aether und lassen sich dadurch von dem Silbersalz trennen.

Benzoësaurer Benzoläther wird durch Mengen von Chlorobenzol mit benzoësaurem Silberoxyd erhalten; das Gemenge erwärmt sich, und wird knetbar; zur Vollendung der Reaction wird es zuletzt auf etwa 80° C. erwärmt. Nach dem Erkalten wird es mit Aether ausgezogen, wo beim Verdampfen der Benzoläther als eine braune zähe nicht krystallisirbare allmälig erstarrende Masse zurückbleibt.

Bernsteinsaurer Benzoläther wie der vorige dargestellt, zersetzt sich beim Verdampfen des zum Auflösen verwendeten Aethers an der Luft in Bernsteinsäure und Bittermandelöl.

Essigsaurer Benzoläther: $C_{22}H_{12}O_8 = 2\,C_4H_3O_3 + C_{14}H_6O_2$ oder $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_6)''\\ 2\,(C_4H_3O_2)\end{matrix}\right\}O_4$. Man reibt 1 Aeq. Chlorbenzol mit 2 Aeq. trockenem essigsauren Silberoxyd (wegen zu starken Erhitzens nicht mehr als 10 Grm.) zusammen, und erwärmt das Gemenge in einem Kölbchen sehr vorsichtig, wobei eine sehr heftige Erhitzung eintritt. Der Rückstand wird nach dem Erkalten wiederholt mit Aether ausgezogen; die Auszüge werden abdestillirt, der gelbliche ölige Rückstand mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, nochmals in Aether gelöst und an der Luft verdampfen lassen; in dem zurückbleibenden Oel bilden sich bald Krystalle der reinen Verbindung, und allmälig erstarrt es vollständig.

Der reine essigsaure Benzoläther bildet kleine weisse klinorhombische Krystalle, die bei 36° C. schmelzen, und beim Erkalten krystallinisch erstarren. Der Aether löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol oder Aether; beim Verdampfen ist der Rückstand jedoch zuerst ölartig und wird erst nach längerem Stehen, oft selbst erst beim Umrühren krystallinisch. Der Aether fängt bei 190° C. an zu sieden, zersetzt sich dabei aber in Essigsäureanhydrid und Benzoylwasserstoff, die sich verflüchtigen, wobei das Thermometer allmälig steigt.

Mit wässerigem Kali oder verdünnter Schwefelsäure in verschlossenem Rohr auf 100° C. erhitzt, zerfällt der essigsaure Benzoläther in Essigsäure und Benzoylwasserstoff; mit wässerigem Ammoniak in gleicher Weise behandelt, bildet sich Acetamid und Hydrobenzamid.

Schwefelsaurer Benzoläther, aus schwefelsaurem Silber und Chlorbenzol dargestellt, ist ein rothbraunes nicht krystallisirendes Oel.

Valeriansaurer Benzoläther wird wie der essigsaure dargestellt; das beim Verdunsten des ätherischen Auszuges zurückbleibende Oel ist gelb und dickflüssig, krystallisirt nicht; der Aether wird durch Destillation zerlegt, wobei sich Valeriansäure und Benzoylwasserstoff bildet.

Die Einwirkung von Chlorbenzol auf oxalsaures Silberoxyd ist so heftig, dass die organische Substanz fast vollständig zerstört wird.

Digitized by Google

3) Sulfobenzoylwasserstoff.

Thiobenzoylwasserstoff, Benzoylsulfhydrat, Schwefelpikramyl, Benzensulfür, Stilbensulfür, Schwefelbenzoilol. Von Laurent entdecktes Sulfür. Empirische Formel $C_{14}H_6S_2$; es kann als Thiobenzoylwasserstoff, $C_{14}H_5S_2 . H$, oder als ein Benzoylsulfhydrat $C_{14}H_5S . HS$ angesehen werden, wenn man das Radical $C_{14}H_5$ als Benzoyl bezeichnen will.

Diese Verbindung bildet sich aus reinem wie aus rohem Bittermandelöl durch Einwirkung von Schwefelammonium, indem man 1 Vol. Oel in 8 bis 10 Vol. Alkohol löst, und bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Siedhitze langsam 1 Vol. Schwefelammonium zusetzt. Schon in einigen Minuten bildet sich ein weisser Niederschlag, der, mit kochendem Alkohol ausgewaschen, reines Benzoylsulfhydrat zurücklässt (Laurent). Dieselbe Verbindung wird aus altem Pfirsichblätteröl erhalten (Rochleder).

Das Benzoylsulfhydrat ist eine weisse pulverige Masse, bestehend aus kleinen stärkemehlartigen Körnern ohne alle krystallinische Textur. Es ist geruchlos, ertheilt aber den Händen einen fest anhängenden knoblauchartigen Geruch; es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, nur in viel Aether löst es sich; durch wenig Aether wird es durchsichtig und flüssig, durch einige Tropfen Alkohol jedoch sogleich wieder fest. Bei 90° bis 95° C. wird es weich; nach dem Erkalten ist es fest geworden, aber durchsichtig geblieben. Bei stärkerem Erhitzen färbt es sich zuerst rothgelb; länger erhitzt, so wie bei der trockenen Destillation zerfällt es in Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, und in zwei neue feste Producte: das Pikramyl und das Schwefelessal (s. S. 932 u. 933). Brom zersetzt Benzoylsulfhydrat unter Bildung von Bromwasserstoff und einem ölartigen nicht untersuchten Körper. Kochende Salzsäure bewirkt eine schwache Entwickelung von Schwefelwasserstoff; Schwefelsäure löst das Benzoylsulfhydrat in der Wärme mit schön carminrother Farbe, welche bei Zusatz von Wasser verschwindet, indem sich ein gelber flockiger Niederschlag abscheidet; Salpetersäure oxydirt es schon bei gelinder Wärme und bildet Schwefelsäure und Benzoylwasserstoff oder Benzoësäure. Weingeistige Kalilösung zersetzt die Schwefelverbindung langsam, Wasser scheidet aus der Lösung ein Oel, vielleicht Benzoylwasserstoff, ab, und Säuren entwickeln aus der alkalischen Lösung Schwefelwasserstoff; nach diesem Verhalten lässt sich diese Verbindung wohl als ein Benzoylsulfhydrat betrachten.

---

4) Sulfazobenzoylwasserstoff.

Thiobenzaldin, Sulfazopikramyl, Benzensulfazofür, Benzenazosulfür. Von Laurent entdeckt. Laurent[1]) gab dieser Verbindung früher die Formel $C_{126}H_{54}N_2S_{12}$ und betrachtet sie als eine Verbindung von $6 . C_{14}H_6S_2$ (Benzoylsulfhydrat) mit $C_{42}H_{18}N_2$ (Hy-

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXI, p. 349; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVI, p. 342; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 248.

Digitized by Google

drobenzamid); nach späteren Untersuchungen ist die Formel $C_{42}H_{19}NS_4$; die vorliegende Untersuchung giebt keinen Anhaltspunkt, um danach eine rationelle Formel für diesen Körper aufstellen zu können. Nach Laurent ist die Bildung desselben das Product zweier auf einander folgenden Processe:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + 2\,HS = \underbrace{C_{14}H_6S_2}_{\text{Benzoylsulfhydrat}} + 2\,HO$$

$$\underbrace{3(C_{14}H_6S_2)}_{\text{Benzoylsulfhydrat}} + NH_3 = \underbrace{C_{14}H_{19}NS_4}_{\text{Thiobenzaldin}} + 2\,HS.$$

Demnach wäre die Bildung dieses Körpers analog der des Thialdins (s. bei Aldehyd Bd. I, S. 420), was Laurent zur Umwandlung des früheren Namens in Thiobenzaldin veranlasste.

Die alkoholische Lösung vom Auskochen des unreinen Sulfobenzoylwasserstoffs giebt beim freiwilligen Verdunsten meistens diese Schwefel-Stickstoffverbindung in krystallinischen Blättchen. Oder man versetzt 1 Vol. Bittermandelöl, in dem 4- bis 5fachen Aether gelöst, mit 1 Vol. Schwefelammonium. Wenn die Masse dann 3 bis 4 Wochen ruhig gestanden, hat sich eine krystallinische Kruste gebildet, die aus Aether umkrystallisirt wird; beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung in einem flachen halb bedeckten Gefäss erhält man grosse und deutliche Krystalle, diese sind durchsichtige, zuweilen schiefe rectanguläre oder sechsseitige Prismen, zuweilen haben sie Aehnlichkeit mit dem perlmutterglänzenden blätterigen Stilbit; sie ertheilen den Fingern einen knoblauchartigen Geruch, sind in 20 bis 30 Thln. Aether löslich, schmelzen bei 125°C., die Masse bleibt nach dem Erkalten durchsichtig gummiartig; bei stärkerem Erhitzen wird sie zuerst blau, dann röthlich gelb, und es entwickelt sich Ammoniak; bei der trockenen Destillation bleibt etwas Kohle zurück, zugleich bilden sich dieselben Producte, welche durch Zersetzung von Benzoylwasserstoff entstehen. Durch kochenden Alkohol wird der Sulfazobenzoylwasserstoff langsam zersetzt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff; mit Brom bildet sich Bromammonium und eine in Aether lösliche krystallisirbare Substanz; von Salpetersäure wird er schon in gelinder Wärme zersetzt, unter Bildung von einem Oel, wahrscheinlich Benzoylwasserstoff, und Benzoësäure. Weingeistige Kalilösung zersetzt den Körper unter Bildung von Schwefelkalium, Ammoniak und einem in Wasser unlöslichen Oel, vielleicht Bittermandelöl. Nach diesem Verhalten kann man die Verbindung wohl als Benzoylsulfhydrat und Hydrobenzamid oder Amarin enthaltend oder leicht in diese Verbindungen zerfallend ansehen.

Die trockene Destillation der angeführten Schwefelverbindungen liefert verschiedene krystallinische Producte, unter denen 1) Stilbylwasserstoff, Laurent's Stilben (Pikramyl von Berzelius), 2) das Schwefelesyl, 3) das Kripin (Pikryl von Laurent) und 4) das Lophin (s. S. 941) näher untersucht sind. Um diese Verbindungen darzustellen, kann man die ungereinigten öligen und krystallinischen Producte verwenden, wie sie durch Behandlung einer weingeistigen Lösung von reinem oder blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Schwefelammonium erhalten werden. Man destillirt die rohen getrockneten Schwefelverbindungen in einer Retorte mit Vorlage.

Digitized by Google

Die Destillationsproducte werden durch Aether und Steinöl getrennt; kochender Aether löst nämlich Kripin und Stilbylwasserstoff, welcher letztere aus der Lösung beim Erkalten krystallisirt, während das Kripin erst durch Verdampfen der Lösung erhalten wird. Der in Aether unlösliche Rückstand enthält Schwefelesyl und Lophin; warmes Steinöl löst das erstere, welches dann beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt.

Stilbylwasserstoff — Stilben (Laurent); Pikramyl (Berzelius).

Formel: $C_{14}H_6$ nach Berzelius; $C_{28}H_{12}$ nach Laurent.; rationelle Formel nach Kolbe $C_{28}H_{11} . H$.

Berzelius nimmt diesen Körper für das Radical der Benzoylverbindungen, Laurent für das der Stilbenreihe, doch liegen für die eine wie für die andere Annahme keine gewichtigen Gründe vor. Am wahrscheinlichsten dürfte dieser Körper als die Wasserstoffverbindung eines Radicals $C_{28}H_{11}$, Stilbyl, zu betrachten sein.

Der erste Theil, welcher bei der trockenen Destillation des reinen Benzoylsulfhydrats übergeht, ist hauptsächlich Stilbylwasserstoff, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. — Oder man behandelt die Gesammtmasse der Destillationsproducte aus den unreinen Schwefelverbindungen, zerrieben, mit kochendem Aether; aus der siedenden Lösung krystallisirt der Stilbylwasserstoff beim Erkalten und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. —

Der Stilbylwasserstoff krystallisirt in farblosen rhombischen, dem Naphtalin ähnlichen Blättchen, welche den Perlmutterglanz des Stilbits zeigen; er ist geruchlos, ziemlich löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Aether; er schmilzt über 100°C., der Punkt, bei dem er nach dem Schmelzen erstarrt, wechselt zwischen 118° und 100°C. Er siedet bei 290° C. ohne sich zu zersetzen, das specif. Gewicht des Dampfes ist 8,4. — Durch concentrirte Chromsäure wird das Pikramyl zu Pikramyloxyd (Benzoylwasserstoff) oxydirt.

Lässt man Salpetersäure in der Hitze auf Stilbylwasserstoff wirken, so bilden sich Nitroverbindungen; zuerst entsteht das Stilbylnitrür (Nitrostilbase) $= C_{28}H_{11} . NO_4$, eine gelbe harzige Substanz; bei längerer Einwirkung der Säure entsteht wahrscheinlich Nitrostilbylnitrür (Nitrostilbese) $C_{28}\left.\begin{matrix}H_{10}\\NO_4\end{matrix}\right\} . NO_4$. — Bei fortgesetztem Sieden mit Salpetersäure bildet sich neben den vorigen harzartigen Verbindungen eine saure Lösung, aus der sich beim Erkalten ein gelbes krystallinisches Pulver absetzt, die Nitrostilbylsäure (Nitrostilbinsäure), $2 HO . C_{28}H_9NO_{12} = 2 HO . C_{28}\left.\begin{matrix}H_9\\NO_4\end{matrix}\right\}O_8$; diese Säure ist in Wasser schwer, in Aether und Weingeist leicht löslich, sie sublimirt bei höherer Temperatur in Blättchen.

Wird Chlorgas über geschmolzenen Stilbylwasserstoff geleitet, so bilden sich zwei isomere Chlorwasserstoff-Stilbylchlorüre, $C_{28}H_{11}Cl . HCl$ oder $= C_{28}H_{12}Cl_2$ (Stilbylchlorür α und β nach Laurent). Beide Verbindungen sind krystallinisch, die eine ist schwer löslich in Aether, und fast unlöslich in siedendem Weingeist; die andere ist leicht in Weingeist, noch leichter in Aether löslich. — Durch eine weingeistige Kalilösung werden die beiden Chlorwasserstoff-Stilbylchlorüre in zwei

Digitized by Google

isomere Stilbylchlorüre $C_{28}H_{11}Cl$, (Chlorstilbase α und β, Laurent), verwandelt, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorkalium.

Die Stilbylchlorüre α und β verbinden sich beim Uebergiessen unmittelbar mit 2 Aeq. Brom, und bilden zwei isomere, in Aether lösliche und daraus krystallisirende Verbindungen, deren Zusammensetzung der Formel $C_{28}H_{11}ClBr_2$ entsprechen, vielleicht zu betrachten als $C_{28}\left.\begin{matrix}H_{10}\\Br\end{matrix}\right\}Br.HCl$.

Bei längerer Einwirkung von Chlor auf Stilbylwasserstoff entweicht Salzsäure, und es bildet sich Stilbyltrichlorür $= C_{28}H_{11}.Cl_3$ (Chlorstilbaschlorür, Laurent).

Wird Stilbylwasserstoff mit Brom übergossen, so bildet sich ein weisses, in Aether unlösliches Pulver: Bromwasserstoff-Stilbylbromür, $C_{28}H_{11}Br.HBr$ (Laurent's Stilbenbromür).

Schwefelessal, Schwefelesyl, Thionessal. — Von Laurent entdeckt. Formel: $C_{26}H_9S$.

Man erhält diese Verbindung aus dem in Aether unlöslichen Theil des Destillats mittelst Krystallisiren aus Steinöl. Sie krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in seidenartigen Nadeln. Sie löst sich in sehr geringer Menge in siedendem Weingeist oder Aether, leichter in Petroleum. Das Schwefelessal schmilzt bei 178°C. und erstarrt oft erst bei gewöhnlicher Temperatur, ohne wieder krystallinische Textur anzunehmen. Bis 233°C. erhitzt, krystallisirt es, sobald ein Krystall in die Masse gebracht wird. Durch Kalium wird das Schwefelessal unter Bildung von Schwefelkalium zersetzt; durch weingeistige Kalilösung wird es auch in der Siedhitze nicht verändert. Siedende Salpetersäure greift es schwierig an und verwandelt es langsam in eine gelbe Kruste von Binitroschwefelessal, $C_{26}\left.\begin{matrix}H_7\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}S$.

Brom greift das Schwefelessal heftig an, es bildet sich eine feste Masse, die in Weingeist und Aether und in Steinöl unlöslich ist, deren Zusammensetzung der Formel $C_{26}\left.\begin{matrix}H_7\\Br_2\end{matrix}\right\}S$ entspricht.

Berzelius nimmt in der Nitro- wie in der Bromverbindung ein eigenes Radical, $C_{26}H_7$ = Eryl, an; nach ihm sind diese Zersetzungsproducte dann Doppelverbindungen von Dreifach-Schwefeleryl $(C_{26}H_7S_3)$ mit $[C_{26}H_7.(NO_4)_3]$ oder $(C_{26}H_7Br_3)$.

Kripin (Pikryl) von Laurent entdeckt. Formel: $C_{42}H_{15}NO_4$. Das Kripin ist von den Producten der trockenen Destillation der Schwefelverbindungen in Aether am löslichsten, bleibt daher in der ätherischen Lösung zurück, aus welcher das Pikramyl krystallisirt ist. Wird die Mutterlauge weiter abgedampft, so erhält man Krystallkörner von Kripin mit öligen Substanzen gemengt. Durch Schütteln mit kaltem Aether, Abgiessen der Lösung, und 3- bis 4maliges Umkrystallisiren der Krystalle aus Weingeist und Aether erhält man das reine Kripin in octaëdrischen Krystallen, farb- und geruchlos, schwierig in Weingeist, leicht in Aether löslich. Geschmolzen, wird es nach dem Erkalten gummiartig durchsichtig. Durch Kalium wird es in der Hitze zersetzt, nicht durch eine siedende alkoholische Kalilösung. Chromsäure giebt mit Kripin beim Sieden einen braunen, zum Theil in Aether löslichen Körper.

Chlor zersetzt das Kripin in der Wärme leicht, es bildet sich

Salzsäure und in Aether leicht lösliches Chlorkripin $= C_{84} \begin{matrix} H_{27} \\ Cl_3 \end{matrix} \Big\} N_2 O_8$, d. i. Einfach-Chlorkripin mit Zweifach-Chlorkripin $= C_{42} \begin{matrix} H_{14} \\ Cl \end{matrix} \Big\} N O_4 + C_{42} \begin{matrix} H_{13} \\ Cl_2 \end{matrix} \Big\} NO_4$.

Brom verhält sich gegen Kripin wie Chlor, es findet sogleich Zersetzung statt und es bildet sich eine gummiartige Masse, welche Bromkripin ist; seine Zusammensetzung ist $C_{168} \begin{matrix} H_{55} \\ Br_5 \end{matrix} \Big\} N_4 O_{16}$, das ist $3 (C_{42} \begin{matrix} H_{14} \\ Br \end{matrix} \Big\} N O_4) + C_{42} \begin{matrix} H_{13} \\ Br_2 \end{matrix} \Big\} N O_4$.

Durch siedende Salpetersäure wird das Kripin zuerst in eine gelbe harzartige Masse verwandelt, dann gelöst; beim Erkalten, noch mehr bei Zusatz von Wasser, scheidet sich eine gelbe krystallinische Substanz ab, das Nitrokripin $= C_{42} \begin{matrix} H_{12} \\ (NO_4)_3 \end{matrix} \Big\} N O_4$.

Das Nitrokripin ist in Weingeist schwer löslich, in Aether leicht löslich; es entzündet sich bei der Destillation.

Das Lophin, welches endlich auch noch erhalten wird, ist dieselbe Base, welche durch Zersetzung von Hydrobenzamid entsteht, und unten (s. S. 941) beschrieben ist.

5) Hydrobenzamid.

Stickstoffpikramyl nach Berzelius; Azobenzoilinwasserstoff Laurent. Thiobenzolamin. — Indifferentes Zersetzungsproduct des Benzoylwasserstoffs durch Ammoniak; (1836) von Laurent [1]) entdeckt. Seine Formel ist $C_{42}H_{18}N_2$ oder $\begin{matrix} (C_{14}H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix} \Big\} N_2$, vielleicht $(C_{14}H_6)_3'' N_2$. Wir wissen wenig von der rationellen Zusammensetzung dieses Körpers, der mit Amarin und mit Benzhydramid isomer ist. Berzelius sieht ihn als eine Verbindung des Kohlenwasserstoffs Pikramyl ($C_{14}H_6$) mit Stickstoff an ($3 C_{14} H_6 . N_2$); er lässt sich als ein Diamid betrachten, in welchem die Hälfte der Wasserstoffäquivalente durch $3 C_{14}H_5$ oder aller Wasserstoff durch 3 Aeq. des zweiatomigen Radicals $C_{14}H_6$ ersetzt ist (Wicke). Es bildet sich bei Einwirkung von Ammoniak auf Benzoylwasserstoff:

$$\underbrace{3 . C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + 2 NH_3 = \underbrace{C_{42} H_{18} N_2}_{\text{Hydrobenzamid}} + 6 HO,$$

so wie bei der Behandlung der zusammengesetzten Benzoläther mit flüssigem Ammoniak.

Wird Bittermandelöl mit wässerigem Ammoniak in einer verschlossenen Flasche in Berührung gelassen, so wandelt das Oel sich in einigen Tagen in eine krystallinische Masse um; wurde das Ammoniak für sich zuerst bis nahe zum Sieden erhitzt, so wird das damit gemischte Oel schon in 6 bis 8 Stunden fest. Die feste Masse wird etwas zerdrückt, schnell mit Aether abgewaschen, um das anhängende Oel zu entfernen, und dann aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, wobei

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXII, p. 23; Rev. scient. T. XVI, p. 392, T. XIX, p. 448.

Digitized by Google

namentlich im Fall der Anwendung von blausäurehaltendem Oel fremde Producte als schwerer löslich zurückbleiben.

Das reine Hydrobenzamid krystallisirt in farblosen rhombischen Octaëdern mit Scheitelkantenwinkeln von 130° und 122°, und Kantenwinkel an der Basis von 84° 50′. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, löst sich leicht in heissem Alkohol oder Aether; die alkoholische Lösung zeigt den Geschmack der gebrannten Mandeln. Es schmilzt bei 100° C. zu einem dickflüssigen Oel, welches erst nach einigen Tagen wieder krystallinisch erstarrt. Das Hydrobenzamid scheint nicht giftig zu sein, wenigstens verhält es sich indifferent in kleinen Gaben, während das isomere Amarin schon in kleinen Dosen giftig wirkt.

Das Hydrobenzamid erleidet vielfache Verwandlungen.

1) Durch Wärme. Mehrere Stunden auf 120° bis 130° C. erhitzt, verwandelt es sich in das isomere Amarin. Bei der trockenen Destillation entweicht zuerst Ammoniak und es destillirt ein flüchtiges, wohlriechendes Oel über, während der Rückstand eine geschmolzene, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse ist, ein Gemenge von Amarin und Lophin, welches bei höherer Temperatur unverändert sublimirt, unter Zurücklassung von wenig Kohle. Das Hydrobenzamid zersetzt sich beim fortgesetzten mehrstündigen Kochen mit Alkohol unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Ammoniak, welches entweicht, und Benzoylwasserstoff.

2) Durch verdünnte Säuren erleidet es beim Kochen diese Zersetzung noch leichter; verdünnte Salzsäure zersetzt es langsam schon in der Kälte in dieser Weise:

$$\underbrace{C_{42}H_{18}N_2}_{\text{Hydrobenzamid}} + 6\,HO + 2\,HCl = 2\,NH_4Cl + \underbrace{3\,.\,C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff.}}$$

3) Durch Chromsäure wird das Hydrobenzamid beim Erhitzen leicht oxydirt, zuerst entsteht etwas Benzoylwasserstoff, dann bildet sich aber reichlich Benzoësäure.

4) Durch Schwefelwasserstoff wird eine alkoholische Lösung von Hydrobenzamid in der Weise zerlegt, dass sich Sulfobenzoylwasserstoff ($C_{14}H_6S_2$) und Ammoniak bildet.

5) Durch Kalium wird das Hydrobenzamid beim Erhitzen zersetzt, es bildet sich eine rothbraune, nicht näher untersuchte Substanz.

6) Durch Alkalien. Beim längeren Kochen mit wässerigem kaustischen Alkali verwandelt es sich ohne Veränderung seiner Zusammensetzung in das isomere Amarin.

Wird Hydrobenzamid mit gepulvertem Kalihydrat gemengt zusammengeschmolzen, so färbt sich die Masse zuerst gelb, zuletzt fast schwarz, während sich Ammoniak, Wasserstoff und Grubengas entwickelt. Aus der geschmolzenen Masse löst Wasser kohlensaures Kali und Cyankalium auf; der in Wasser unlösliche Rückstand, ein gelbes Pulver, ist kalifrei; beim Erhitzen schmilzt er, und wird zersetzt, es bleibt viel Kohle zurück, während ein mit einem grünlichgelben Oel verunreinigtes Sublimat erhalten wird.

Das gelbe Pulver ist, nach Rochleder[1]), ein Gemenge von drei

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI. S. 89.

Digitized by Google

verschiedenen Körpern, einem gelben in Alkohol löslichen Oel, einem zugleich in Alkohol sich lösenden krystallinischen Körper, dem Benzostilbin, und einer anderen in Alkohol unlöslichen Verbindung, dem Benzolon.

Das gelbe Oel, welches die Eigenschaft hat, sich an der Luft zu verdicken und zähe zu werden, bedingt die Farbe des gelben Pulvers, welches beim Schmelzen von Hydrobenzamid mit Kalihydrat erhalten wird; es ist nur in sehr geringer Menge darin enthalten, wenn zu stark erhitzt ward; am meisten, wenn man die Hitze nur so weit steigert, dass die Masse die Farbe des Gummigutt annimmt. Es ist nicht weiter untersucht.

Benzostilbin. Nach den Elementaranalysen von Rochleder berechnet sich die empirische Formel $C_{28}H_{10}O_2$ [1]); danach enthält es die Elemente von 2 Aeq. Benzoylwasserstoff minus 2 Aeq. Wasser ($C_{28}H_{12}O_4 - 2\,HO$), und würde es sich aus dem Hydrobenzamid unter Vermittelung von Wasser und Abscheidung von Ammoniak bilden:

$$\underbrace{2\,(C_{42}H_{18}N_2)}_{\text{Hydrobenzamid}} + 6\,HO = \underbrace{3\,(C_{28}H_{10}O_2)}_{\text{Benzostilbin}} + 4\,NH_3.$$

Das Benzostilbin ist in der aus dem gelben Pulver erhaltenen alkoholischen Lösung neben dem erwähnten Oel enthalten; wird die Flüssigkeit mit etwas Salzsäure versetzt, wobei sie zuerst blutroth wird, oder leitet man Chlorgas ein, so entfärbt sie sich bei längerem Stehen, und das Benzostilbin scheidet sich in kleinen Krystallen ab, die grösser erhalten werden, wenn man sie mit Aether übergiesst, und längere Zeit in einem verschlossenen Gefäss stehen, oder wenn man die ätherische Lösung langsam verdampfen lässt. Die Krystalle sind in reinem Zustande in Alkohol kaum löslich, bei Gegenwart des oben erwähnten Oels lösen sie sich leichter. Sie schmelzen bei 244°,5 C. und sublimiren bei höherer Temperatur, indem sie sich grösstentheils zersetzen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Benzostilbin mit blutrother Farbe, wässerige Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht zersetzt es beim Sieden nicht.

Benzolon, der dritte dieser bei Einwirkung von Kalihydrat auf Hydrobenzamid entstehende Körper, hat die Formel $C_{40}H_{15}O_4$ oder vielleicht $C_{42}H_{15}O_4$ [2]). Nimmt man letzteren an, so bildet dieser Kör-

---

[1]) Rochleder fand in mehreren Analysen (wenn man die Resultate umrechnet nach C = 6 oder 75,0) übereinstimmend 86,5 bis 86,6 Kohlenstoff, 5,2 bis 5,3 Wasserstoff; er berechnete (nach C = 76,5) 87,5 bis 87,7 Kohlenstoff und 5,2 Wasserstoff und danach die Formel: $C_{31}H_{11}O_2$; diese Formel giebt keinen Aufschluss über die Bildung der Körper, und passt nach dem neuen Atomgewichte von C nicht so gut zu den gefundenen Resultaten, wie die obige Formel. Aus $C_{28}H_{10}O_2$ berechnet sich die Zusammensetzung 86,6 Kohlenstoff und 5,1 Wasserstoff; aus $C_{31}H_{11}O_2$ berechnet sich 87,8 Kohlenstoff und 5,1 Wasserstoff.

[2]) Aus den von Rochleder bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen berechnet sich aus übereinstimmenden Analysen (nach C = 6 oder 75,0) in 100 Benzolon, im Mittel 83,5 Kohlenstoff, und 5,2 Wasserstoff. Wenn man sich streng an die Zahlen hält, berechnet sich die Formel $C_{40}H_{15}O_4$ (83,6 Kohlenstoff, 5,2 Wasserstoff). Eher in diese Reihe passen würde die Formel $C_{42}H_{15}O_4$, wonach aber etwa 0,5 zu wenig Kohlenstoff erhalten wäre (berechnet 84,2 Kohlenstoff, 5,0 Wasserstoff). Rochleder hatte nach den alten Atomenzahlen die empirische Formel $C_{11}H_4O$ berechnet, welche sogar 84,6 Kohlenstoff erfordern würde. Da das neben Benzolon und Benzostilbin entstehende Oel nicht weiter untersucht, und da

Digitized by Google

per sich ähnlich wie Benzostilbin, nur wird mehr Sauerstoff aufgenommen, und freies Wasserstoffgas abgeschieden, wie Rochleder auch sich entwickeln sah.

$$\underbrace{C_{42}H_{18}N_2}_{\text{Hydrobenzamid}} + 4\,HO = \underbrace{C_{42}H_{15}O_4}_{\text{Benzolon}} + 2\,NH_3 + H.$$

Das Benzolon entsteht bei Einwirkung des Kalis auf Hydrobenzamid erst bei höherer Temperatur; daher hauptsächlich, wenn die Masse so weit erhitzt wurde, dass sie sich schwärzte; stieg die Hitze nur so weit, dass die Masse sich gelb färbt, so findet man kein Benzolon; es ist daher ein Zersetzungsproduct des Benzostilbins, welches aus dem Hydratwasser des Alkalis Sauerstoff aufnimmt und Wasserstoff abgiebt.

Das beim Behandeln des gelben Pulvers zurückbleibende unreine Benzolon wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst; die prachtvoll blutrothe Lösung wird auf Zusatz von schwachem Weingeist grünlich gelb, worauf sie sich entfärbt und das Benzolon sich in kleinen Krystallen abscheidet; bei Zusatz von Wasser allein scheidet es sich nicht krystallinisch ab. Das Benzolon ist unlöslich in Wasser oder Alkohol, es schmilzt bei 248°C. und sublimirt bei höherer Temperatur fast ohne Veränderung. Durch starke Salpetersäure wird es beim Erwärmen zerstört, unter Bildung eines grünlich gelben Harzes und unter Entwickelung von salpetriger Säure.

---

6) Trinitrohydrobenzamid.

Diese Nitroverbindung des Hydrobenzamids ist (1851) von Bertagnini entdeckt; ihre Formel ist $C_{42}H_{15}.(NO_4)_3N_2$; sie ist bis jetzt nur durch Behandlung des Nitrobenzoylwasserstoffs mit Ammoniak in ähnlicher Weise erhalten, wie aus dem Benzoylwasserstoff das Hydrobenzamid dargestellt wird; durch Behandlung des letzteren mit Salpetersäure ist sie noch nicht dargestellt. Sie bildet sich hier in ganz analoger Weise wie jenes aus dem Benzoylwasserstoff (s. S. 934), und scheint sich hier kein weiteres Product zu bilden, wie bei Bittermandelöl.

Zur Darstellung von Trinitrohydrobenzamid schüttelt man den Nitrobenzoylwasserstoff mit dem 4- bis 5fachen Gewichte wässerigen Ammoniaks. Die Flüssigkeit wird trübe und milchig, der Nitrobenzoylwasserstoff bekommt ein flockiges Ansehen, und nach 24 Stunden hat sich alles Hydramid als eine compacte Masse abgesetzt.

Auch die alkoholische Ammoniakflüssigkeit verwandelt die Wasserstoffverbindung leicht in das Hydramid um, wobei sie sich zuerst löst, und nach der Umwandlung als harzartige Masse abscheidet.

Wird Nitrobenzoylwasserstoff in trockenem Ammoniakgas bis zum Schmelzen erwärmt, so entwickelt sich Wasser und das nitrirte Hydramid bleibt als halbglasige durchsichtige Masse zurück.

Ist das Trinitrohydrobenzamid gefärbt, so wird es nach dem Zerreiben zuerst mit kaltem, zuletzt mit lauem Alkohol abgewaschen; das zurückbleibende weisse Pulver wird endlich aus siedendem Alkohol krystallisirt. Es scheidet sich in weissen Flocken ab, welche aus sehr

---

…sch die Zerlegungsproducte der beiden ersten Körper nicht bekannt sind, so lassen sich die Formeln derselben nicht mit Sicherheit feststellen.

dünnen glänzenden Nadeln bestehen, die nach dem Trocknen eine leichte seidenglänzende Masse bilden. Es ist unlöslich in Wasser, in Aether und in Terpentinöl, es löst sich selbst beim Sieden in starkem Alkohol nicht in grosser Menge.

Das Trinitrohydrobenzamid erleidet ähnliche Zersetzungen wie das Hydrobenzamid. Durch längeres Sieden mit wässerigem Alkohol zerfällt die Verbindung in Trinitrobenzoylwasserstoff und Ammoniak; Zusatz selbst von wenig Säure zum Alkohol beschleunigt die Zersetzung; mit viel Salzsäure versetzter Alkohol bewirkt diese Zersetzung schon in der Kälte.

Chromsäure löst das Trinitrohydrobenzamid in der Kälte unter Wärmeentwickelung und Bildung von Trinitrobenzoësäure.

Durch Erhitzen für sich, wie durch Einwirkung siedender Kalilauge, verwandelt die Verbindung sich in das isomere Trinitroamarin.

7) Amarin.

Benzolin (Fownes), Pikramin (Berzelius), Azobenzoilinwasserstoff (Laurent), eine organische Base, Product der Umwandlung des Hydrobenzamids, ist fast gleichzeitig von Laurent[1]) und von Fownes[2]) entdeckt. Die empirische Formel ist $C_{42}H_{18}N_2$, eine rationelle Formel ist noch nicht aufgestellt; es ist vielleicht das eigentliche Diamid des Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_5$ $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)_2\\ H_3\end{matrix}\right\}N_2$ oder ein tertiäres Diamid $(C_{14}H_6)_3N_2$. Das Amarin ist isomer mit dem Hydrobenzamid und entsteht aus diesem, ähnlich wie z. B. auch das Furfurin aus dem Furfurolamid, das Anisin aus dem Anishydramid u. s. w., ohne Veränderung in der Zusammensetzung nur durch Umsetzung der Moleküle. Es bildet sich beim fortgesetzten Kochen des Hydrobenzamids mit verdünnter Kalilauge, wie beim längeren Erhitzen desselben für sich auf 120° bis 130° C., ohne alle Aenderung seines Gewichtes dabei (Bertagnini). Es entsteht auch neben Lophin bei der trockenen Destillation von schwefligsaurem Benzoylwasserstoff-Ammoniak mit überschüssigem Kalkhydrat (Gössmann[3]). Laurent hatte es auch direct bei Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl unter nicht näher angegebenen Umständen erhalten, und zuerst als Azobenzoilinwasserstoff bezeichnet, bis er fand, dass es Amarin sei.

Wird Hydrobenzamid mit verdünnter Kalilauge einige Stunden gekocht, wobei Fownes einen Geruch nach Bittermandelöl wahrnahm, so wandelt dasselbe sich in einen harzähnlichen harten Kuchen um, welcher härter und weniger schmelzbar als geschmolzenes und wiedererstarrtes Hydrobenzamid ist. Dieser Kuchen ist unreines Amarin; durch Auflösen in Säure, Entfärben mit Thierkohle, Krystallisiren, Auflösen des reinen Salzes in heissem Wasser und Fällen der Lösung mit Ammoniak wird die Base rein erhalten (Fownes).

Durch 3- bis 4stündiges Erhitzen von Hydrobenzamid auf 120° bis 130° C. wird das Amarin als eine glasartige Masse erhalten, welche durch Lösen in kochendem Alkohol mit Zusatz von Salzsäure und Um-

[1]) Compt. rend. par Laur. et Gerh. 1845, p. 33; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 306. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 363. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 329.

Digitized by Google

rystallisiren ein reines Salz giebt, aus dessen Lösung Ammoniak anz reines Amarin fällt (Bertagnini[1]).

Um die Verbindung direct aus dem Benzoylwasserstoff darzustelen, wird die alkoholische Lösung desselben mit Ammoniakgas gesätgt, und dann die Flüssigkeit 1 bis 2 Tage sich selbst überlasen, wonach sie zu einer krystallinischen Masse erstarrt ist. Diese Masse wird mit etwas Wasser vermischt, eine Zeitlang gekocht, um as Ammoniak und den Alkohol zu verjagen, worauf die heisse Flüsgkeit mit Salpetersäure gesättigt wird; dadurch scheidet sich ein Oel und eine krystallinische eigenthümliche Säure, von Laurent Benzninsäure (s. unten S. 946) genannt, von dieser muss die Flüssigkeit egen der geringen Löslichkeit des Amarinsalzes noch siedend abgeossen werden. Der Rückstand wird wiederholt mit siedendem Waser behandelt, so lange das Oel noch Amarin zurückhält; die so erltenen Lösungen werden dann mit Ammoniak übersättigt, worauf enteder sogleich oder nach wenigen Minuten das Amarin in weissen miroskopischen Nadeln niederfällt, welche durch Auflösen in mit Salzure angesäuertem heissen Alkohol und Fällung mit Ammoniak gereiigt werden. Wenn man die siedende alkoholische Lösung mit Ammoniak ersetzt, so scheidet sich das Amarin beim Erkalten in schönen reien Nadeln ab.

Laurent erhielt das Amarin neben anderen Producten auch us dem rohen Bittermandelöl, als er das bei der Destillation deselben übergehende erste Drittel mit einem gleichen Volumen wässerigen Ammoniaks vermischte, und die nach 14 Tagen erstarrte Masse mit salzsäurehaltigem Alkohol kochte, worauf die von den dabei ungelöst bleibenden weissen mikroskopischen Nadeln abgegossene Flüsigkeit nach dem Verdunsten eine ölartige Substanz abschied, die beim Uebergiessen mit Ammoniak erstarrte. Dieselbe liess, rasch mit Alohol und Aether gewaschen, Amarin zurück.

Nach Gössmann erhitzt man trockenes schwefligsaures Benzoylwasserstoff-Ammoniumoxyd mit dem 3- bis 4fachen Volumen trockeem Kalkhydrat gemengt in einer Retorte rasch auf 180° bis 200° C.; s destillirt neben Lophin Amarin über, welches letztere sich theils n der Vorlage in einer von etwas Bittermandelöl milchigen ammoiakalischen Flüssigkeit suspendirt, theils im unteren Theile des Retorenhalses sammelt. Es wird, wie schon angegeben, durch Auflösen in Alkohol mit Zusatz von Salzsäure, Umkrystallisiren und Fällen der reien Lösung mit Ammoniak rein erhalten (Gössmann).

Das Amarin ist ein farb-, geruch- und beinahe geschmackloser feter Körper, fast unlöslich in Wasser, aber in Alkohol und Aether leicht öslich. Es krystallisirt aus einer heissen Auflösung in Alkohol in glänzenden, durchsichtigen Prismen; aus einer Lösung des salzsauren der schwefelsauren Salzes mit Ammoniak gefällt, schlägt es sich als ine weisse, geronnene Masse nieder, welche beim Auswaschen und Trocknen stark zusammenschrumpft. Das trockene Pulver wird beim Reiben stark elektrisch, so dass eine geringe Menge, auf einem Papier nit einem Spatel gestrichen, auseinander stäubt, und sich über die ganze Oberfläche des Papiers ausbreitet. — Die alkoholische Lösung les Amarins reagirt stark alkalisch. Das Amarin wirkt selbst in klei-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S 127.

Digitized by

neren Mengen giftig; bei Hunden, Kaninchen und anderen Thieren in kleinen Gaben von 1 oder 2 Gran in den Magen gebracht verursacht das essigsaure Salz Zittern, Convulsionen und andere Vergiftungserscheinungen; unter die Haut des Rückens, des Schenkels u. s. w. gebracht, riefen wenige Gran schnell heftige Convulsionen, Lähmung der vorderen Extremitäten u. s. w. hervor, und bewirkten den Tod bei kleineren Thieren in wenigen Minuten, bei einem Hunde nach 3 Gran in $^1/_2$ Stunde (Bacchetti[1]).

Das Amarin schmilzt bei 100° C. und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer glasähnlichen, durchsichtigen, unkrystallinischen Masse. Stärker erhitzt, geräth es ins Sieden, wobei es sich unter Ammoniakentwickelung fast vollständig verflüchtigt und in ein nach Benzol riechendes, flüchtiges Oel verwandelt, welches sich in der Vorlage ansammelt, während in dem Retortenhalse ein anderer fester, krystallinischer Körper condensirt wird, welcher das Hauptzersetzungsproduct bildet. Dieses Sublimat, das Pyroamarin (oder Brenzamarin; Pyrobenzolin von Fownes, Pikrimid von Berzelius) hat nach Fownes die Zusammensetzung $C_{21}H_8N$ oder $C_{42}H_{16}N_2$. Der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach ist dieser krystallisirbare, schwach basische Körper identisch mit dem Lophin von Laurent (s. S. 941).

Das Amarin verwandelt sich mit Brom in bromwasserstoffsaures Amarin und eine nicht näher untersuchte harzartige Verbindung. — Mit einer Mischung von wässerigem chromsauren Kali und Schwefelsäure erhitzt, bewirkt es unter heftiger Einwirkung eine Reduction der Chromsäure, wobei sich Benzoësäure in grosser Menge bildet. Salpetersäure zersetzt es ähnlich, die Einwirkung ist weniger stürmisch. Durch schmelzendes Kalihydrats wird es erst bei höherer Temperatur zersetzt.

Amarinsalze. Das Amarin bildet mit den meisten Säuren krystallisirende Salze, die im Allgemeinen durch ihre Schwerlöslichkeit charakterisirt sind. Nur die essigsaure Verbindung macht in dieser Hinsicht eine Ausnahme.

Chlorwasserstoffsaures Amarin: $C_{42}H_{18}N_2 . HCl$ + aq. krystallisirt aus der heissen Lösung in kleinen glänzenden, farblosen Nadeln, welche im luftleeren Raume über Schwefelsäure, oder bei 100° C. verwittern, indem sie ihr Krystallwasser abgeben. Wird Amarin mit Salzsäuregas gesättigt, so verwandelt es sich in ein Oel, welches beim Erkalten so zähe wird, dass es sich in Fäden ziehen lässt; später erstarrt es. Das Salz hat einen bitteren Geschmack, löst sich leicht in Alkohol und Aether und destillirt beim Erhitzen unverändert über (Laurent). Das chlorwasserstoffsaure Amarin bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz: $C_{42}H_{18}N_2 . HCl + PtCl_2$, welches sich nach Vermischen der siedenden alkoholischen Lösungen beim Erkalten in gelben Nadeln ausscheidet, die sich nachher strahlenförmig gruppiren, und dann eine körnige Masse von unregelmässigen Octaëdern darstellen. Laurent fand darin 19,6 Proc. Platin, wie es die obige Form verlangt.

Salpetersaures Amarin: $C_{42}H_{18}N_2, HO . NO_5$, schwerlöslich in Wasser, schiesst aus der heissen, gesättigten Lösung in kleinen, wenig glänzenden Krystallen an, die sich an trockener Luft nicht verändern.

[1]) Il nuvo. Cim. da Matteucci e Piria. T. II, p. 76.

Digitized by Google

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in schönen, der Oxalsäure nlichen, farblosen Prismen, die in Alkohol auflöslich sind. — Das sigsaure Salz ist die einzige in Wasser leicht lösliche Verbindung Amarins, und bleibt beim Abdampfen als eine gummiartige, klende Masse zurück.

8) Trinitroamarin.

Nitrirte organische Base (1855) von Bertagnini[1]) entdeckt. Ihre rmel ist $C_{42}H_{15} . (NO_4)_3 N_2$. Sie bildet sich in ähnlicher Weise aus dem nitrohydrobenzamid (S. 937) wie das Amarin aus dem Hydrobenzamid ne alle Aenderung in der empirischen Zusammensetzung; sie hat jedens dieselbe rationelle Zusammensetzung wie das Amarin. Man stellt se Base am einfachsten dar durch Erhitzen des Nitrohydrobenzamids 125° bis 130° C.; oder man kocht dasselbe mit verdünnter Kalige (1 Vol. Lauge von 46° B. oder 1,47 specif. Gewicht mit 50 Vol. sser). Im letzten Fall wird eine in der Wärme halb weiche, beim alten spröde, harzartige Masse erhalten, welche durch Behandeln mit ohol und etwas Salzsäure und Umkrystallisiren mit Zusatz von we- Aether gereinigt wird; das reine chlorwasserstoffsaure Salz wird n in alkoholischer Lösung mit Ammoniak gefällt, mit Wasser ausaschen und in Alkohol umkrystallisirt.

Das Trinitroamarin bildet nach dem langsamen Verdunsten des ohols kleine, weisse und harte krystallinische Warzen; diese lösen wenig in siedendem Wasser, wobei sie anfangen zu schmelzen, Lösung reagirt alkalisch; sie lösen sich leicht in siedendem Alkohol auch in Aether, die Lösung schmeckt stark bitter. Am besten löst Base sich in einem Gemenge von Aether und Alkohol. Beim Erkalten gesättigter Lösungen scheidet sie sich als leichtes Pulver ab; nur langsamen Verdampfen der Lösung wird sie krystallinisch erhalten.

Chlorwasserstoffsaures Trinitroamarin, $C_{42}H_{15}(NO_4)_3 N_2$. , bildet sich beim Versetzen der in Alkohol gelösten Base mit säure, wobei es sich in schönen glänzenden Nadeln abscheidet. st unlöslich in Wasser, und selbst in starkem siedenden Alkohol wenig löslich; die Lösung hat einen noch bittern Geschmack, ie Base für sich; auf Zusatz von Platinchlorid bildet sich ein gelkrystallinischer, in Alkohol unlöslicher Niederschlag; auch Queckrchlorid giebt eine krystallinische Verbindung.

Salpetersaures Trinitroamarin ist etwas leichter löslich als chlorwasserstoffsaure Salz; es krystallisirt aus der heissen alkoholi- Lösung in feinen Nadeln.

9) Lophin.

Pyrobenzolin, Pyroamarin, Brenzamarin, Pikrimid. Orche Salzbase, ein Zersetzungsproduct verschiedener Benzoylwasserlerivate. Empirische Formel wahrscheinlich $C_{42}H_{16}N_2$. — Von Lau[2]) (1844) entdeckt unter den Zersetzungsproducten des Hydrobenz-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXIX, S. 275. — [2]) Rev. scient. T. XVI, ; T. XVIII, p. 272; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 357 u. Bd. LXII, ; Annal. de chim. et de phys. [3.], T. XIX, p. 363.

Digitized by Google

amids, und gleichzeitig von Fownes[1]) als Zersetzungsproduct des Amarin oder Benzolins aufgefunden, und als Pyrobenzolin bezeichnet. Laurent hatte zuerst die Formel $C_{46}H_{17}N_2$ aufgestellt, diese aber sogleich in die $C_{42}H_{16}N_2$ umgeändert. Fownes hatte für das Pyrobenzolin als den einfachsten Ausdruck der Analyse die Formel $C_{21}H_8N$ angenommen, was verdoppelt $= C_{42}H_{16}N_2$ ist. Gerhardt sprach zuerst die Ansicht dahin aus, dass Lophin und Pyroamarin oder Pyrobenzolin identisch seien. Diese Ansicht ist durch die Untersuchung des Lophins von Gössmann und Atkinson[2]) bestätigt; nachdem Gössmann[3]) in einer früheren Arbeit die ältere Formel von Laurent $C_{46}H_{17}N_2$ angenommen hatte, nimmt er jetzt die Zusammensetzung $= C_{42}H_{17}N_2$ an, was mit der von Laurent und Fownes gegebenen Formel $C_{42}H_{16}N_2$ nahezu übereinstimmt. Da nach den bisherigen Erfahrungen die von Laurent und Gerhardt aufgestellte Ansicht sich bestätigt hat, dass die Summe der Wasserstoff- und Stickstoffäquivalente immer eine gerade Zahl geben, so darf wohl die Formel $C_{42}H_{16}N_2$ als die wahrscheinlichere angenommen werden, um so mehr, als diese mit den Analysen Gössmann's und Atkinson's von dem reinen Lophin besser stimmt als die Formel $C_{42}H_{17}N_2$, für welche der gefundene Wasserstoffgehalt im Durchschnitt zu niedrig erscheint. Gefunden wurde im Mittel 5,63 Wasserstoff, berechnet nach der Formel $C_{42}H_{17}N_2 = 5,72$, nach $C_{42}H_{16}N_2 = 5,42$ Wasserstoff. Dem Verhalten gegen Jodäthyl nach, welcher kein Wasserstoff in der Base zu substituiren scheint, ist das Lophin eine tertiäre Ammoniakbase, vielleicht ein Diamin $\left.\begin{matrix}2(C_{14}H_5)'' \\ (C_{14}H_6)''\end{matrix}\right\}N_2$. Ob das Lophin sich wie andere Ammoniakbasen mit Jodäthyl zu einem Aethyl-Lophinjodür vereinigt, ist nicht ausgemacht. Gössmann und Atkinson geben an, dass bei längerer Einwirkung von Jodäthyl auf Lophin in zugeschmolzenen Glasröhren sich neben unverändertem Lophin und jodwasserstoffsaurem Lophin auch Alkohol und Jodwasserstoffsäure gebildet habe; das ist aber nur möglich beim Hinzukommen von Wasser; es wäre daher doch möglich, dass zuerst sich ein Aethyl-Lophinjodür gebildet habe, welches durch Wasser in der angegebenen Weise zersetzt wurde. Ein Ammonium $\left.\begin{matrix}3C_{14}H_5 \\ H_2N\end{matrix}\right\}$ wie Gössmann und Atkinson das Lophin bezeichnen, kann es seinem Verhalten nach nicht sein; auch ist es wenig wahrscheinlich, dass die Verbindung NH_2 als Element auftritt.

Das Lophin bildet sich bei der trockenen Destillation von Amarin und von Hydrobenzamid oder Benzoylazotid, sowie, wenn man das Gemenge von Zersetzungsproducten, welches bei Einwirkung von Ammoniak oder von Schwefelammonium auf Bittermandelöl erhalten wird, geradezu der Destillation unterwirft (s. S. 932). Es bildet sich ferner bei der trockenen Destillation von schwefligsaurem Benzoylwasserstoff-Ammoniak mit überschüssigem Kalkhydrat.

Wird Hydrobenzamid für sich der Destillation unterworfen, so geht zuerst Ammoniak, dann ein wohlriechendes Oel über, und in der Retorte bleibt eine Masse zurück, welche erst bei sehr hoher Tem-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S 365. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 283; Chem. Soc. Qu. J. T. IX, p. 220; Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1856, S. 530. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 329; Pharm. Centralbl. 1855. S. 266; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1855, S. 558.

Digitized by Google

ratur überdestillirt werden kann. Sie besteht grösstentheils aus Lophin, welches indessen noch mit einer anderen, in Aether löslichen Substanz gemischt ist. Um daraus reines Lophin zu erhalten, giesst man den Rückstand der Retorte aus und behandelt ihn, nachdem er erkaltet und zur faserigen Masse erstarrt ist, mit Aether, welcher das Lophin ungelöst zurücklässt (Laurent). —

Benzoylazotid liefert bei der trockenen Destillation zuerst ein wenig eines ziemlich flüchtigen, wohlriechenden Oels, alsdann folgt ein Product, welches erst bei hoher Temperatur übergeht und vorzugsweise aus Amaron und Lophin besteht. Man trennt beide, indem man das zuletzt übergegangene Gemenge mit einer Mischung von Alkohol und Chlorwasserstoff zum Sieden erhitzt, wodurch das Lophin aufgelöst wird (Laurent).

Um das Lophin zu reinigen, wird es in siedender alkoholischer Kalilösung gelöst, woraus es beim Erkalten in seideglänzenden, büschelförmigen Nadeln anschiesst, welche man mit Alkohol auswäscht. Oder man löst das rohe Product in heissem Alkohol und Chlorwasserstoffsäure und fällt die Base mit siedender alkoholischer Ammoniaklösung und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um.

Man stellt die Base auch aus Bittermandelöl selbst dar, indem man die aus dem Oel mit saurem schwefligsauren Ammoniak dargestellte krystallinische Verbindung mit Kalk destillirt; die grösste Menge Lophin wird erhalten, wenn jedes Mal 10 bis 15 Grm. schwefligsaures Benzoylwasserstoff-Ammoniak mit 30 bis 45 Grm. Aetzkalk und ebenso viel Kalkhydrat gemengt in einer Retorte rasch erhitzt wird, wobei sich anfangs etwas Amarin, dann aber neben Ammoniak und geringen Mengen ölartiger und färbender Stoffe hauptsächlich Lophin bildet. Um es rein zu erhalten, wird das rohe Destillationsproduct wiederholt mit mässig starkem Alkohol digerirt, dann, in siedendem Alkohol gelöst, mit etwas Thierkohle versetzt und umkrystallisirt. Die dabei erhaltenen grossen büschelförmig vereinigten Nadeln werden, wie angegeben, in Alkohol mit etwas Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (Gössmann und Atkinson).

Die Bildung des Lophins aus den Elementen des Benzoylwasserstoffs und des Ammoniaks lässt sich nicht aus seiner Zusammensetzung genügend ableiten, indem hier noch wasserstoffreichere Verbindungen gleichzeitig entstehen müssen; denn

$$3\,(C_{14}H_6O_2) + 2\,NH_3 = C_{42}H_{16}N_2 + 6\,HO + 2\,H.$$

Das Lophin krystallisirt beim langsamen Erkalten aus alkoholischer Lösung in büschelförmig gruppirten, oft zolllangen Nadeln mit einem eigenthümlichen dem Caffeïn ähnlichen Glanz, sie sind anfangs durchscheinend, werden später opalisirend; beim raschen Erkalten scheidet die Base sich oft pulverförmig ab. — Das Lophin ist farblos, geruchlos, ohne Geschmack, unlöslich selbst in siedendem Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol und Aether; kochender Alkohol oder Aether, sowie Steinöl und Terpentinöl lösen es reichlich. Das beste Lösungsmittel ist siedende alkoholische Kalilösung, mit welcher das Lophin Stunden lang gekocht werden kann, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. In wässerigen Säuren und Alkalien löst es sich nicht merkbar. Es schmilzt bei 200° (Laurent) bei 265° C. (Gössmann und Atkinson) zu einer klaren Flüssigkeit, und erstarrt beim Er-

Digitized by Google

kalten (bei 260° C.) zu einer nadelförmigen Krystallmasse. Stärker erhitzt, destillirt es, ohne sich zu zerlegen. Es sublimirt aber schon unterhalb des Schmelzpunktes bei 250° C. in der Benzoësäure ähnlichen Nadeln.

Was die Zersetzungen des Lophins anbelangt, so ist bis jetzt nur sein Verhalten hauptsächlich gegen Brom und Salpetersäure etwas genauer studirt worden. — Mit Brom liefert das Lophin unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure ein Product, welches, in Aether und Alkohol gelöst, in schönen gelben Krystallen anschiesst. Beim Erhitzen lassen diese Krystalle Brom entweichen; mit Wasser gewaschen, zerfallen sie zu einem weissen Pulver. —

Salpetersäure zerlegt das Lophin beim Sieden; es entsteht eine ölartige Materie, welche beim Erkalten erstarrt und welche, nach Laurent, Trinitrolophin ist, vollkommen trocken $= C_{42}H_{13}(NO_4)_3N_2$. Mittelst siedenden Alkohols gereinigt, ist es ein krystallinisches Pulver von orangegelber Farbe, welches bei mässiger Wärme schmilzt und sich ohne Zersetzung zu verflüchtigen scheint, dann aber plötzlich unter Ausscheidung von Kohle verbrennt. Wenig löslich in siedendem Alkohol, löst es sich in alkoholischer Kalilösung, aus welcher es durch Wasser wieder gefällt wird.

Platinchloridlösung zersetzt das Lophin; wenn dieses in Alkohol gelöst mit überschüssiger Platinlösung einige Zeit gekocht wird, so scheidet sich metallisches Platin als feines, schwarzes Pulver ab, und das Filtrat giebt beim Abdampfen eine weiche klebrige, harzartige Masse, welche weniger Platin enthält als das chlorwasserstoffsaure Platinchlorid.

Lophinsalze. — Das Lophin ist eine schwache Base, seine alkoholische Lösung zeigt eine schwache, oder, nach Fownes, keine merkbare Einwirkung auf Pflanzenfarben. Es bildet aber mit den stärkeren Säuren wohl charakterisirte krystallisirbare Salze, welche sämmtlich in Weingeist löslich, in Wasser unlöslich sind, beim Umkrystallisiren derselben bildet sich oft basisches Salz. Die Lösungen der reinen Base, wie die des chlorwasserstoffsauren und schwefligsauren Lophins, zeigen die Erscheinungen der inneren Dispersion des Lichtes, aber nicht so stark, wie Chinin und Chininsalze, sie polarisiren aber das Licht nicht.

Chlorwasserstoffsaures Lophin, $C_{42}H_{16}N_2 \cdot HCl + HO$, bildet sich leicht beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Lophins mit Salzsäure; nach Laurent wird das Salz in schönen Blättchen krystallisirt dadurch erhalten, dass man der siedenden alkoholischen Lösung von chlorwasserstoffsaurem Lophin siedendes Wasser zusetzt. Wird eine heiss gesättigte Lösung von Lophin in Alkohol mit Salzsäure bis zur entschieden sauren Reaction versetzt, so scheidet sich das Salz nach dem Erkalten in durchsichtigen Nadeln ab, welche trocken sich nicht verändern, in der sauren Flüssigkeit, aus welcher sie sich abschieden, nach einiger Zeit in weisse, undurchsichtige Prismen sich umwandeln, welche Veränderung vielleicht durch Entziehung von Wasser bewirkt wird. Mit concentrirter Salzsäure übergossen, wird das Lophin in eine harzartige Masse umgewandelt, die nach Entfernung der freien Säure aus Alkohol umkrystallisirt reines Salz giebt.

Das chlorwasserstoffsaure Lophin löst sich leichter in Wasser und in Alkohol als die reine Base; die Lösung reagirt schwach sauer und

Digitized by Google

zeigt die Lichtbrechung stärker als Lophinlösung; sie polarisirt das Licht aber auch nicht.

Chlorwasserstoffsaures Lophin-Platinchlorid $C_{42}H_{16}N_2 . HCl + PtCl_2$. Wird eine warme, mässig concentrirte Lösung von chlorwasserstoffsaurem Lophin mit Platinchlorid, in Alkohol gelöst, versetzt, so scheidet sich beim Stehen nach einiger Zeit die Doppelverbindung in nadelförmigen Krystallen ab, welche beim längeren Stehen unter der Flüssigkeit zu einem orangegelben krystallinischen Pulver zerfallen. Das Salz ist leichter in Alkohol löslich als ein anderes Platindoppelsalz.

Jodwasserstoffsaures Lophin, $C_{42}H_{16}N_2 . HI$. Beim Versetzen einer heissen alkoholischen Lösung von Lophin mit Jodwasserstoff krystallisirt das Salz leicht beim Erkalten in grossen deutlichen Nadeln; aus einer stark sauren Lösung scheidet es sich körnig krystallinisch ab. Es bildet sich auch bei der Einwirkung von Jodäthyl auf trockenes (?) oder in Alkohol gelöstes Lophin. Es löst sich in Alkohol oder Aether leichter als das chlorwasserstoffsaure Salz, dem es sonst sich ähnlich verhält; es ist in grosser Menge in Jodäthyl löslich.

Salpetersaures Lophin, $C_{42}H_{16}N_2$, $HO . NO_5 + 2HO$. Feine Blättchen, löslich in Weingeist, unlöslich in Wasser. Das Krystallwasser geht beim Trocknen weg. Mit concentrirter, von salpetriger Säure freier Salpetersäure übergossen, wird das Salz ölartig. Beim Erhitzen bläht es sich unter Entwickelung rother Dämpfe auf, worauf ein Rückstand bleibt, dessen Zusammensetzung, nach Laurent, $C_{46}H_{17}N_2O_4$ ist (das Lophin $= C_{46}H_{16}N_2$ angenommen).

Schwefelsaures Lophin, $C_{42}H_{16}N_2$, $HO . SO_3$, scheidet sich aus der mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Lophin in Alkohol auf Zusatz von Wasser in rectangulären Blättchen ab, beim Verdunsten der freie Säure enthaltenden alkoholischen Lösung wird es in klaren farblosen, ziemlich grossen rhombischen Tafeln erhalten, welche beim längeren Liegen in der sauren Mutterlauge in kleine weisse undurchsichtige Nadeln zerfallen. Das Salz ist in Wasser, wie in Alkohol, löslich, verliert aber durch öfteres Umkrystallisiren Säure, weniger bei Anwendung von Alkohol; durch wiederholtes Auflösen in Wasser lässt sich dagegen die Schwefelsäure fast vollständig entfernen.

Lophin-Platinchlorid, $4 C_{42}H_{16}N_2 . 3 PtCl_2$. Diese Verbindung scheidet sich, beim Vermischen von reinem Lophin in Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von neutralem Platinchlorid in hellorangegelben mikroskopischen Krystallen ab.

Salpetersaures Silberoxyd-Lophin. Lophin krystallisirt in Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd in mehrfachen Verhältnissen.

1) $AgO . NO_5 . C_{42}H_{16}N_2$. Wenn eine heiss gesättigte Lösung von Lophin in Alkohol mit einer mässig concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol gemischt wird, so scheidet sich diese Verbindung sogleich in reichlicher Menge aus, und die Flüssigkeit erstarrt daher zu einem Krystallbrei. Die Krystalle lösen sich in kaltem Alkohol, und beim langsamen Verdunsten scheidet die Verbindung sich in grossen weissen Nadeln unverändert ab. Werden die Krystalle mit Alkohol gekocht, so scheidet sich bald

2) $3(AgO, NO_5) + 2 C_{42}H_{16}N_2$, als eine pulverige krystallinische schwerlösliche Verbindung ab. Aus der hiebei bleibenden Mutterlauge scheidet sich

Digitized by Google

3) $AgO.NO_5 + 2\,C_{42}H_{16}N_2$, als ein leicht löslicher Körper, in blendend weissen Nadeln ab.

---

10) Benziminsäure.

Von Laurent entdeckt. Diese Säure bildet sich zugleich bei der Bereitung von Amarin (s. d. S. 939); man erhält sie, wenn man (wie am a. O. angegeben) die weingeistige Flüssigkeit mit Wasser kocht und dann mit Salzsäure sättigt, wobei sich eine ölartige Substanz, häufig gemengt mit Nadeln von Benziminsäure, abscheidet. — Zweckmässiger stellt man diese Säure so dar, dass man die weingeistige, mit Ammoniak gesättigte Lösung von Benzoylwasserstoff nach 48stündigem Stehen mit Ammoniak übergiesst; die Lösung enthält jetzt benziminsaures Ammoniak; Salzsäure fällt daraus die Benziminsäure. Um sie zu reinigen, löst man sie in Weingeist bei Zusatz von etwas Ammoniak, erhitzt bis zum Sieden und neutralisirt mit Salzsäure. Man erhält so die Säure in rein weissen seidenartigen Krystallen. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, bei höherer Temperatur schmelzbar, wird aber durch stärkeres Erhitzen zersetzt.

---

11) Azobenzoilid.

Azostilbase-Azotür. Von Laurent entdeckt. Aeltere Formel $C_{84}H_{33}N_5$; später gab Laurent[1]) an, dass die richtige Formel $C_{28}H_{11}N$ sei; ob es ein Amin ist, $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\}N$, ist aus den angegebenen Eigenschaften nicht zu erkennen. Bei der Destillation von blausäurefreiem Bittermandelöl ward das erste Achtel des Destillats mit seinem gleichen Volumen Ammoniak gemischt; in einigen Tagen fing die Krystallbildung an, nach drei Wochen war die Hälfte des Oels fest geworden. Nachdem der ölige Theil mit Aether ausgezogen war, blieb das Azobenzoilid als matt weisse Substanz, aus mikroskopischen Krystallen bestehend, zurück; es ist geruchlos, unlöslich in Weingeist, wenig löslich in Aether; die ätherische Lösung hinterlässt beim freiwilligen Verdampfen den ursprünglichen Krystallen ähnliche rhomboidale oder sechsseitige Blättchen. Die Krystalle sind schmelzbar, bei längerem Schmelzen werden sie zersetzt, so wie auch bei der trockenen Destillation. — Salpetersäure macht das Azobenzoilid schon in der Kälte weich, in der Wärme entsteht ein in Aether leicht lösliches Oel. — Schwefelsäure löst die Krystalle, Wasser trübt die Lösung kaum, Ammoniak bringt sogleich einen weissen Niederschlag hervor; ob der Körper basische Eigenschaften hat, und mit der Säure etwa ein Salz bildet, ist nicht weiter untersucht. Wenn die neuere Formel Laurent's richtig ist, so erklärt sich die Bildung des Azobenzoilids, wenn man annimmt, dass 2 Aeq. Benzoylwasserstoff und 1 Aeq. Ammoniak (NH_3) 1 Aeq. Azobenzoilid und 4 Aeq. Wasser bilden:

$$\underbrace{2\,(C_{14}H_6O_2)}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + NH_3 = \underbrace{C_{28}H_{11}N}_{\text{Azobenzoilid}} + 4\,HO.$$

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVIII, p. 272; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXV, S. 437, u. Bd. XL, S. 70.

Digitized by Google

12) Bibenzoylimid.

Ein weiteres von Robson[1]) (1852) entdecktes Zersetzungsproduct des Benzoylwasserstoffs durch Ammoniak. Seine empirische Formel ist $C_{28}H_{13}NO_2$; vielleicht $C_{14}H_6O_2 + C_{14}H_5 . H_2N$ oder, nach Robson, $2 (C_{14}H_6O) . NH$; daher der Name. Diese Verbindung ist von Robson aus dem blausäurehaltenden Bittermandelöl dargestellt; es ist aber kein Zweifel, dass ihre Bildung unabhängig von der Gegenwart von Blausäure, und dass sie ein Zersetzungsproduct des reinen Benzoylwasserstoffs ist, dafür sprechen die Zusammensetzung des Imids selbst wie die der Zersetzungsproducte. Es enthält die Elemente des Azobenzoids + 2 Aeq. Wasser. Das Bibenzoylimid ist eines von den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf Benzoylwasserstoff, deren nähere Bildungsumstände nicht bekannt sind. Seine Bildung veranschaulicht folgendes Schema:

$$\underbrace{2 (C_{14}H_6O_2)}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + NH_3 = \underbrace{C_{28}H_{13}NO_2}_{\text{Bibenzoylimid}} + 2 HO.$$

Zu seiner Darstellung wird Ammoniakgas in reichlicher Menge in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl geleitet; nach mehrstündigem Stehen scheidet sich eine weisse körnige, in Alkohol unlösliche, Masse (Laurent's Benzoylazotid ?) neben einer harzartigen Substanz ab. Letztere wird durch Alkohol von der körnigen, in dieser Flüssigkeit unlöslichen Masse getrennt, und nach dem Abscheiden aus der Lösung einige Stunden mit Kalilauge gekocht, wobei sie sich hellroth färbt, harzartig und bröckelig wird. Nachdem der Masse durch wiederholte Behandlung mit ganz verdünnter Salzsäure alles Amarin entzogen ist, wird sie mit Alkohol ausgekocht und der darin unlösliche Rückstand, aus weissen federartigen Krystallen bestehend, aus siedendem Holzgeist umkrystallisirt.

Das Bibenzoylimid löst sich nicht in Alkohol, kaum in Aether, am leichtesten in kochendem Holzgeist. Mit Salzsäure lässt es sich, ohne Zersetzung zu erleiden, kochen; concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe, auf Zusatz von Wasser fällt es unverändert nieder. Es löst sich in concentrirter Salpetersäure und wird erst beim längeren Kochen damit zersetzt; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Product der Einwirkung als ein glänzend gelber Körper, vielleicht eine Nitroverbindung ab, welche sich in siedendem Alkohol löst, sich aber beim Erkalten als amorphes Pulver wieder abscheidet; in concentrirter Schwefelsäure ist diese Nitroverbindung ohne Zersetzung löslich; von alkoholischer Kalilauge oder Ammoniak wird es mit hellrother Farbe gelöst.

Selbst beim fortgesetzten Kochen mit wässerigem Kali wird das Bibenzoylimid nicht zersetzt; in weingeistiger Kalilösung dagegen zerfällt es, aber erst nach mehrtägigem Kochen, in Ammoniak und Benzoylwasserstoff. Mit Natron-Kalk trocken erhitzt, giebt das Imid neben Ammoniak eine geringe Menge eines gelben krystallinischen

[1]) Chem. Soc. Qu. J. T. IV, p. 225; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 122; Journ. für prakt. Chem. Bd. LV, S. 245; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 209.

Digitized by Google

stickstofffreien Sublimats, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön violetter Farbe löst. *Fe.*

Benzoylwasserstoff-Ameisensäure, syn. **Mandelsäure**, s. Bittermandelöl, Verwandlungen durch Chlorwasserstoff.

Benzoylwasserstoff, benzoësaurer, s. **Bittermandelöl**, Verwandlung durch Chlor.

Benzoylwasserstoff-Benzoylchlorid s. **Benzoylwasserstoff**, Verwandlung durch Chlor S. 920.

Benzoylwasserstoff-Cyanwasserstoff s. **Bittermandelöl**, Verwandlung durch Cyanwasserstoff.

Benzoylwasserstoff-Cyanbenzoylcyanwasserstoff s. **Bittermandelöl**, Verwandlung durch Cyankalium.

Benzyl, Tolyl, Toluenyl hat man das hypothetische Radical des Benzoë-Alkohols, $C_{14}H_7$, genannt, welches dem Cressyl, $C_{14}H_7$, isomer ist, von dem es sich aber dadurch unterscheidet, dass es durch Oxydation in Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, (in seinen Verbindungen) übergeführt wird. Dasselbe Radical nimmt man in dem Toluol und den daraus abzuleitenden Verbindungen an. Es sind jetzt folgende bekannt.

Benzyl-Alkohol (Tolyl-Alkohol)	$C_{14}H_7O\,.\,HO$	=	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Benzyl-Aether (Tolyläther)	$C_{14}H_7O$	=	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}O_2$
Benzyläthyläther (Aethyltolyläther)	$C_{14}H_7O\,.\,C_4H_5O$	=	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$
Essigsaurer Benzyläther (Essigsaurer Tolyläther)	$C_{14}H_7O\,.\,C_4H_3O_3$	=	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}O_2$
Benzoësaurer Benzyläther (Benzoësaurer Tolyläther)	$C_{14}H_7O\,.\,C_{14}H_5O_3$	=	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}O_2$
Zimmtsaurer Benzyläther (Cinnameïn)	$C_{14}H_7O\,.\,C_{18}H_7O_3$	=	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}O_2$
Benzylwasserstoff (Toluol)	$C_{14}H_7\,.\,H$	=	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}$
Benzylchlorür (Tolylchlorür)	$C_{14}H_7Cl$	=	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$
Benzylcyanür (Tolylcyanür)	$C_{14}H_7Cy$	=	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_2N\end{matrix}\right\}$
Benzylamin (Toluidin)	$C_{14}H_7\,.\,NH_2$	=	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

Digitized by Google

Tribenzylamin	$(C_{14}H_7)_3N$	=	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_{14}H_7\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}N.$
Nitrobenzylwasserstoff (Nitrotoluol)	$C_{14}H_7(NO_4)$	=	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\NO_4\end{matrix}\right\}$

Es gehören hierher ferner noch die gepaarten Säuren wie Sulfobenzylsäure (Sulfotoluolsäure) und Thiotoluolsäure. Die ersten Verbindungen sind in dem Artikel Benzyl-Alkohol beschrieben; die anderen zunächst von dem Toluol sich ableitenden Verbindungen, s. Art. Toluol. *A. S.*

Benzyläther, Benzyloxyd, $C_{14}H_7O$ oder vielmehr $C_{28}H_{14}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}O_2$ (Cannizaro). Er ensteht aus dem Benzylalkohol durch Behandlung mit wasserfreier Borsäure bei mässiger Wärme. Zur Darstellung desselben mischt man Benzylalkohol und feingepulverte wasserfreie Borsäure zu einem Teige, erhitzt die Mischung in verschlossenen Gefässen einige Stunden lang auf 120° bis 125° C., zieht aus der braunen und erhärteten Masse mit kochendem Wasser und hierauf mit einer Lösung von kohlensaurem Kali die Borsäure aus und destillirt das aufschwimmende grünlich braune Oel. Das unter 300° C. Uebergehende enthält unveränderten Benzyl-Alkohol, zwischen 300° und 315° C. geht der Benzyläther über und im Rückstande bleibt ein Kohlenwasserstoff.

Der Benzyläther siedet zwischen 310° und 315° C.; er ist eine farblose, etwas fluorescirende ölartige Flüssigkeit, die beim Erhitzen über ihren Siedepunkt sich gelb färbt und in einen harzartigen Körper, Bittermandelöl und ein leichtes Oel, wahrscheinlich Toluol, übergeht.

Benzyläthyläther, Aethylbenzyläther, Benzyläthyloxyd, Aethyloxyd-Tolyloxyd: $C_{18}H_{12}O_2 = C_{14}H_7O + C_4H_5O = \left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ (Cannizaro). Er entsteht beim Kochen von Benzylchlorür mit alkoholischer Kalilösung, welches man zweckmässig in der Weise vornimmt, dass die sich anfangs verflüchtigenden Theile condensirt wieder in die Kalilösung zurückfliessen. Nach beendigter Zersetzung giesst man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Chlorkalium ab, verdampft den Weingeist zum Theil und vermischt den Rückstand mit Wasser, wodurch er sich in zwei Schichten trennt, deren obere der Benzyläthyläther ist, den man durch Trocknen über Chlorcalcium und Rectification reinigt.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 185° C. siedet. Auf Wasser schwimmt sie ohne sich zu lösen.

Benzoësaurer-Benzyläther, benzoësaures Benzyloxyd, benzoësaures Tolyloxyd: $C_{28}H_{12}O_4 = C_{14}H_7O \,.\, C_{14}H_5O_3 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}O_2$. Man erhält ihn durch Destillation einer Mischung äquivalenter Mengen von Benzoylchlorid und Benzylalkohol wobei anfangs Salzsäure entweicht, etwas Benzoësäure und Benzylchlorür übergeht, während später der benzoësaure Benzyläther als gelbliches Oel destillirt, welches beim Abkühlen krystallisirt. Man reinigt ihn durch

Digitized by Google

Pressen zwischen Papier, Rectification über Benzoëanhydrid, Waschen des Destillates mit kohlensaurem Natron und abermalige Rectification.

Man erhält hierdurch farblose Krystallblätter, die über 20° C. schmelzen und bei etwa 345° C. sieden. Der geschmolzen gewesene Aether erstarrt schwierig, oft erst in einer Kältemischung. Er ist isomer mit Benzoïn, polymer mit Bittermandelöl.

Essigsaurer Benzyläther, essigsaures Benzyloxyd, essigsaures Tolyloxyd: $C_{18}H_{10}O_4 = C_{14}H_7O \cdot C_4H_3O_3$ $= \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_{14}H_7 \end{matrix}\right\} O_2$ (Cannizaro). Eine Lösung von Benzylalkohol in 2 Vol. Essigsäure wird mit einer Mischung von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 4 bis 5 Vol. Essigsäure zusammengebracht, wobei eine anfangs homogene Flüssigkeit entsteht, die sich bald trübt, indem sich der essigsaure Benzyläther als leichtere Schicht oben abscheidet. Man nimmt sie ab, wäscht sie erst mit einem warmen Gemenge von Schwefelsäure und Essigsäure, hierauf mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt.

Man erhält so eine farblose, ölartige Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt und einen angenehmen Geruch nach Birnen hat. Sie siedet bei 210° C.

Beim Kochen mit starker Kalilauge (besonders alkoholischer) zerfällt sie in Benzylalkohol und essigsaures Kali.

Zimmtsäure-Benzyläther ist, nach Scharling's Untersuchung das Cinnameïn des schwarzen Perubalsams. *A. S.*

Benzyl-Alkohol[1], Benzalkohol, Benzoë-Alkohol, Benzyloxydhydrat, Tolyloxydhydrat, Tolylalkohol, Toluenyl-Alkohol. Formel: $C_{14}H_8O_2 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = HO \cdot C_{14}H_7O$. Entdeckt von Cannizaro (1853).

Der Benzyl-Alkohol wurde zuerst aus dem Bittermandelöl durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung erhalten, wobei zwei Atome desselben sich in 1 Atom Benzyl-Alkohol und 1 Atom Benzoësäure zerlegen:

$$\underbrace{2\,C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + HO \cdot KO = \underbrace{C_{14}H_8O_2}_{\text{Benzylalkohol}} + \underbrace{KO \cdot C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoës. Kali.}}$$

Später erhielt ihn Cannizaro auch aus dem Tolylchlorür (durch Behandlung von Toluol mit Chlorgas dargestellt), wobei dieses durch längeres Kochen mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali erst in essigsauren Benzyläther übergeführt wurde, welcher endlich mit alkoholischer Kalilauge in Benzylalkohol und essigsaures Kali zerfällt. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes trennte sich der Benzyl-Alkohol von der wässerigen Lösung des essigsauren Kalis und liess sich durch Rectification für sich erhalten.

---

[1]) Literatur: Cannizaro, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 129. Bd. XC, S. 252; Bd. XCII, S. 113; Bd. XCVI, S. 246; Cimento T. III, p. 397. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 86; Bd. LXIV, S. 161; Bd. LXVII, S. 270. Pharm. Centralbl. 1854, S. 577. Gmelin's Handbuch, fortgesetzt v. List, Bd VI. S. 270. — Scharling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 168; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 420. Deville, Annal. de Chim. et de Phys. [3.]. III, p. 178. Journ f. prakt. Chem. Bd. XXV, S. 386.

Digitized by Google

Benzyl-Alkohol ist ohne Zweifel auch das aus dem Cinnameïn durch Behandlung mit Kalihydrat entstehende, als Peruvin bezeichnete Product, welches, nach Scharling's neuer Untersuchung, die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_2$ hat und durch Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Bittermandelöl verwandelt wird.

Zur Darstellung des Benzyl-Alkohols wendet man am besten das Bittermandelöl an; nachdem es sorgfältig von Blausäure befreit worden, vermischt man es mit seinem gleichen Volumen Alkohol und setzt 3 bis 4 Volume einer alkoholischen Kalilösung von 1,02 specif. Gewicht zu. Die Mischung erwärmt sich und gesteht bald zu einem weichen Krystallbrei; durch Zusatz von Wasser löst man das benzoësaure Kali auf, destillirt den grössten Theil des Weingeistes ab, setzt zu dem Rückstande Wasser bis zur eintretenden Trübung und schüttelt mit Aether, welcher den Benzylalkohol löst und ihn beim Verdunsten meist gefärbt hinterlässt. Man entwässert den Rückstand mit Kalihydrat und reinigt ihn durch wiederholte Destillation.

Der Benzyl-Alkohol ist eine farblose, stark lichtbrechende, ölartige Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch, von 1,059 specif. Gewicht, bei 204° C. siedend. Sein Siedepunkt stimmt mit dem des isomeren Cresyloxydhydrats überein; die Dampfdichte wurde zu 3,845 bestimmt (berechnet 3,74 bei einer Condensation auf 4 Vol.). In Wasser ist er unlöslich; mit Schwefelkohlenstoff, Weingeist, Aether und Essigsäure mischt er sich in jedem Verhältniss.

Von zusammengesetzten Aetherarten dieses Alkohols sind nur wenige bis jetzt dargestellt worden, nämlich der Aethylbenzyläther, der benzoësaure Benzyläther und der essigsaure Benzyläther (s. oben); sowie ferner die Haloïdverbindung Benzylchlorür und Benzylcyanür.

Saure Aetherarten des Benzylalkohols kennt man bis jetzt noch nicht.

Der Benzylalkohol wird ziemlich leicht durch Einwirkung verschiedener Agentien verwandelt.

Leitet man denselben dampfförmig durch eine glühende mit Platinschwamm gefüllte Röhre, so zersetzt er sich unter Bildung verschiedener, theils flüssiger, theils fester Stoffe, worunter Benzol besonders bemerkt wurde.

Durch Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwarz verwandelt er sich in Bittermandelöl. Dasselbe geschieht bei der Behandlung mit Salpetersäure; mit concentrirter Salpetersäure ist die Einwirkung ziemlich heftig. Chromsäure verwandelt in wässeriger Lösung den Alkohol in Benzoësäure. Concentrirte Schwefelsäure, wasserfreie Phosphorsäure oder Chlorzink verwandeln ihn in eine in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche harzartige Masse.

Wasserfreie Borsäure verwandelt bei 100° bis 120° C. den Benzylalkohol in Benzyläther, $C_{28}H_{14}O_2$, in höherer Temperatur aber in einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{28}H_{12}$.

Erhitzt man Benzylalkohol mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Kalihydrat und destillirt, so geht zuerst Weingeist über, hierauf aber, sobald der Retorteninhalt fest geworden ist, Toluol, während der Rückstand benzoësaures Kali enthält. Man hat hier die Gleichung:

$$3\underbrace{C_{14}H_8O_2}_{\text{Benzylalkohol}} + HO.KO = \underbrace{KO.C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësaures Kali}} + 2\underbrace{C_{14}H_8}_{\text{Toluol}} + 4HO$$

Mischt man eine Lösung von Benzylalkohol in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff und setzt allmälig Jod zu, so bleibt beim Abdestilliren ausser Jodphosphor eine die Augen stark angreifende Flüssigkeit, wahrscheinlich Benzyljodür, zurück.

Durch Einwirkung von Fluorbor auf Benzylalkohol entsteht unter Wärmeentwickelung Borsäure und eine harzartige Substanz, $C_{28}H_{12}$. Man erhält letztere rein durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether (worin sie fast unlöslich ist), Auflösen in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, woraus sie durch Verdunsten als amorphe, durchscheinende, bernsteingelbe Masse erhalten wird, welche beim Erhitzen erst schmilzt und sich hierauf zersetzt. Sie scheint mit der aus Benzyl-Alkohol durch Schwefelsäure, wasserfreie Phosphorsäure, Chlorzink oder Borsäure erhaltenen Substanz identisch zu sein, und entsteht aus Benzylalkohol durch Austreten von Wasser.

Benzylchlorür, Tolylchlorür, Toluenylchlorür: $C_{14}H_7Cl$ (Cannizaro). Es entsteht aus Benzyl-Alkohol durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure, sowie aus Toluol durch Behandlung mit Chlorgas. In letzterem Falle destillirt man Toluol mehrmals in einem Strome trockenen Chlorgases und wäscht mit Kalilauge. Nach Deville sättigt man Toluol im Dunkeln mit Chlorgas, und treibt das überschüssige Chlorgas durch Einleiten von Kohlensäure aus, worauf man rectificirt. Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in Benzylalkohol wird es unter Wärmeentwickelung absorbirt und es bilden sich zwei Schichten, deren untere wässerige Salzsäure, die obere aber Benzylchlorür ist.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von 1,117 specif. Gewicht bei 0° C. die bei 175° bis 176° C. (Cannizaro, bei 170° Deville) siedet. Es löst sich nicht in Wasser, mischt sich aber mit Alkohol oder Aether. Alkoholische Kalilauge zersetzt es beim Kochen in Chlorkalium und Benzyläthyläther; wässeriges Kali ist ohne Einwirkung. Durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali verwandelt es sich in essigsauren Benzyläther. Durch eine concentrirte Lösung von Cyankalium in Alkohol geht es beim Erhitzen in Benzylcyanür über, welches jedoch Cannizaro nicht rein darstellte. Er giebt nur an, dass es mit Kalihydrat gekocht unter Ammoniakentwickelung in das Kalisalz einer mit Toluylsäure in der Zusammensetzung identischen Säure übergehe, welche jedoch schon unter 100° C. schmelze, was vielleicht durch eine Beimengung verursacht werde. Erhitzt man es mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenem Rohr, leitet in die erkaltete Flüssigkeit trockenes Ammoniakgas und löst den entstandenen Niederschlag in Aether, so erhält man beim Verdunsten der Lösung Tribenzylamin, $C_{42}H_{21}N = (C_{14}H_7)_3N$, in glänzenden Blättchen.

Das Tribenzylamin ist in Wasser und in kaltem Alkohol wenig löslich, mehr in kochendem Alkohol, besonders aber in Aether. Es reagirt alkalisch, schmilzt bei 91,3° C. zu einer farblosen Flüssigkeit und zersetzt sich über 360° C. unter theilweiser Verflüchtigung.

Das chlorwasserstoffsaure Tribenzylamin krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadeln; in kaltem Wasser ist es nur wenig löslich. Mit Platinchlorid bildet es ein in orangefarbigen Nadeln ausscheidendes Doppelsalz: $C_{42}H_{21}N . HCl . PtCl_2$. *A. S.*

Digitized by Google

Beraunit nannte **Breithaupt** ein bei St. Benigna im Berauner Kreise in Böhmen mit Kakoxen und Dufrenit vorkommendes Mineral, welches durcheinanderlaufende oder büschelförmig strahlige Partien und blättrige Aggregate bildet, in einer Richtung vollkommen, in einer zweiten darauf senkrechten unvollkommen spaltbar, dunkel hyacinthroth bis röthlichbraun, glasartig glänzend, auf den vollkommenen Spaltungsflächen perlmutterartig, in dünnen Blättchen halbdurchsichtig ist, ochergelben bis röthlichbraunen Strich, die Härte = 2,0 bis 2,5 und das specif. Gewicht = 2,878 hat und wenig spröde ist. Im Kolben giebt er viel Wasser, vor dem Löthrohre ist er für sich schmelzbar, die Flamme blaulichgrün färbend, in Salzsäure auflöslich. Nach **Plattner**[1]) enthält er Wasser, Eisenoxyd und Phosphorsäure. *K.*

Berberin. Stickstoffhaltende organische Base, (1837) von **Buchner** Vater und Sohn[2]) zuerst rein dargestellt, später von **Fleitmann**[3]) vollständiger untersucht. **Buchner** hatte aus der Elementaranalyse des Berberins die Formel $C_{33}H_{18}NO_{12}$ berechnet; nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs entsprechen seine Zahlen aber jedoch besser der Formel $C_{36}H_{19}NO_{13}$. Nach **Fleitmann**, der das Berberin reinigte, und neben der Base selbst auch eine Reihe Verbindungen derselben analysirte, ist das bei 100° C. getrocknete Berberin $C_{42}H_{20}NO_{11}$; in den wasserfreien Verbindungen mit Säuren hat es, nach ihm, die Formel $C_{42}H_{18}NO_9$; es hat also hier 2 Aeq. Wasser verloren; im krystallisirten Zustande enthält die Base ausserdem 10 Aeq. Krystallwasser, und darnach ist das krystallisirte lufttrockene Berberin = $C_{42}H_{18}NO_9 . 2HO + 10$ aq. (**Fleitmann**). Es ist nach den vorliegenden Analysen die Richtigkeit der Formel doch nicht als unzweifelhaft zu betrachten, und selbst nicht wahrscheinlich und daher eine weitere Untersuchung wünschenswerth.

Das Berberin ist von **Buchner** zuerst aus der Wurzel des Sauerdorns (*Berberis vulgaris*) dargestellt; es ist später in dem Holze einer mexikanischen Berberisart in den Spalten als ein goldgelbes krystallinisches Pulver beobachtet (**Wittstein**).

Auch in den indischen Berberisarten soll es enthalten sein, vorzüglich in der Wurzel (etwa 1,7 Proc.), in geringer Menge in dem Holz in der Nähe der Rinde (**Solly**). Später ist es von **Bödecker**[4]) in der Columbowurzel (von *Cocculus palmatus D. C.*) gefunden; von **Perrins**[5]) in dem Columboholz von Ceylon (von *Menispermum fenestratum*); von **Stenhouse**[6]) in einer gelben Rinde, welche von den Eingebornen von Abeoconta in Westafrika zum Gelbfärben benutzt wird [7]).

Das Berberin findet sich in der Wurzel von *Berberis vulgaris* in

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XX, S. 66. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIV, S. 228. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 160. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 384; Bd. LXIX, S. 40. — [5]) Phil. Mag. [4.] T. IV, p. 99; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 276. — [6]) Pharm. Journ. Tranc. Vol. XIV, p. 455; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 108.

[7]) Das Vorkommen des Berberins in der Berberis vulgaris und in der Columbowurzel (von Cocculus palmatus) hält **Bödecker** für einen Beweis von der Richtigkeit der Ansicht **Bartlings**, der aus botanischen Gründen die Berberideen und Menispermeen in der Classe der Cocculineen vereinigt hat, indem bis jetzt kein Fall bekannt sei, dass eine wirkliche Pflanzenbase (zu denen das Caffeïn nicht gerechnet werden kann) in verschiedenen Pflanzen sich finde, welche nicht in naher Verwandtschaft stehen.

Digitized by Google

einzelnen Zellen, besonders in den Gefässen und Holzzellen, es ist in den goldgelben Verdickungsschichten der Zellenmembranen abgelagert. Es lässt sich unter dem Mikroskop leicht erkennen, wenn man ein Stückchen der Wurzel auf einer Glasplatte mit Weingeist befeuchtet und dann ein wenig Säure zusetzt; besonders bei Anwendung von Salpetersäure sieht man deutlich die Krystallbildung von Berberinsalz. Auch in der Columbowurzel bemerkt man diese gelben Verdickungsschichten, besonders bei den Membranen der Gefässe und der Markstrahlenzellen, hauptsächlich jedoch nur in den Zellen, welche zunächst unter der äussersten Zellenschicht liegen; im Centraltheile der Wurzel fehlen diese verdickten Zellen ganz. Die Einwirkung des Alkohols auf das Berberin ist hier durch die Gegenwart einer fetten Substanz erschwert. Das Berberin ist neben Stärke hauptsächlich in der vielfach als Arzneimittel angewandten wässerigen Abkochung der Columbowurzel enthalten; es verdient daher auch im reinen Zustande seine Wirkung untersucht zu werden.

Zur Darstellung von Berberin aus *Berberis vulgaris* übergiesst man die zerschnittene Wurzelrinde, welche etwa 1,3 Proc. der Base enthält, mit kochendem Wasser, lässt es damit unter öfterem Umrühren einige Stunden digeriren, giesst ab und wiederholt diese Infusion noch ein- bis zweimal. Der Rückstand wird ausgepresst, die etwas erwärmten Auszüge durchgeseiht und zur Consistenz eines dünnen Extractes abgedampft. Letzteres wird alsdann wiederholt mit Alkohol von 82 Proc. warm behandelt, die braungefärbten Tincturen von dem ungelösten Extracte abgegossen, der grösste Theil des Weingeistes wieder abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit in einer flachen Schale sich selbst überlassen. Die nach 24 Stunden daraus angeschossenen, feinen, gelben, federartigen Krystalle werden durch Pressen und Abwaschen mit kaltem Wasser soviel als möglich von der sie umgebenden Extractmasse befreit und in kochendem Wasser aufgelöst, wo beim Erkalten das Berberin in Gestalt einer sehr voluminösen, krystallinischen Masse niederfällt, während der Extractivstoff aufgelöst bleibt. Durch Umkrystallisiren des krystallinischen Niederschlages aus kochendem Alkohol und Auswaschen der Krystalle mit etwas kaltem Weingeist erhält man das Berberin rein. Die Mutterlaugen liefern durch Concentriren ebenfalls noch Berberin.

Zur vollständigen Reinigung des so erhaltenen Berberins verwandelt man die Base oder ihre Chlorwasserstoffverbindung durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in schwefelsaures Salz, welches dann aus Wasser umkrystallisirt, und wenn es noch Salzsäure enthält, zur vollständigen Verjagung derselben bei 100° C. getrocknet wird. Die wässerige Lösung des reinen Salzes lässt sich weder durch Kali noch durch Ammoniak vollständig zerlegen, sie wird daher mit Barytwasser gefällt, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure abgeschieden, und die Flüssigkeit nach dem Aufkochen von dem kohlensauren und schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Die Lösung von Berberin enthält jedoch noch geringe Mengen Barytsalz; um diese vollständig zu entfernen, wird die Flüssigkeit im Wasserbade fast zur Trockne abgedampft, der Rückstand in wenig gewöhnlichen Alkohol gelöst, und dann mit überschüssigem Aether gefällt; jetzt noch aus Wasser umkrystallisirt, ist das Berberin vollkommen rein (Fleitmann).

Aus der Colombowurzel wird die Base dargestellt, indem die Wur-

Digitized by Google

zel mit Weingeist extrahirt, und das so erhaltene Extract nach dem Abdampfen und Trocknen mit Kalkwasser in der Wärme behandelt wird; man filtrirt und neutralisirt das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure, wobei sich ein grösstentheils amorpher Bodensatz bildet, das Filtrat davon wird nun mit überschüssiger Salzsäure behandelt, worauf sich nach einigen Tagen ein krystallinischer Absatz von Chlorwasserstoff-Berberin bildet, das in wenig Alkohol gelöst und durch Aether daraus gefällt wird. Nachdem es dann, wie angegeben, zuerst in schwefelsaures Salz übergeführt ist, erhält man durch Zersetzung desselben mit Barytwasser in der oben angegebenen Weise reines Berberin.

Das Berberin bildet ein sehr lockeres, aus feinen, seidenartig glänzenden Nadeln bestehendes Pulver von lebhaft hellgelber Farbe. Beim Erkalten einer wässerigen oder alkoholischen, kochendheiss gesättigten Auflösung schiesst es in strahlenförmig zusammengesetzten, seidenförmig glänzenden Prismen an. Es schmeckt stark und anhaltend rein bitter und ist geruchlos. In kaltem Wasser ist das Berberin nur wenig löslich; 500 Thle. Wasser nehmen bei + 12° C. nur 1 Thl. davon auf; die verdünnte Auflösung ist rein gelb, die concentrirte gelbbraun. Alkohol von 82 Proc. löst $^1/_{250}$ seines Gewichts davon auf. In kochendem Wasser und Alkohol ist es in jedem Verhältniss löslich. Die Lösungen sind sehr intensiv gefärbt, sie zeigen keine Reaction auf Pflanzenfarben. Lavendelöl, Terpentinöl und fette Oele lösen, besonders beim Erwärmen, etwas Berberin auf. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Steinöl und Steinkohlentheeröl ist es jedoch ganz unlöslich.

Beim Erhitzen auf 100° bis 110° C. verliert das krystallisirte Berberin 10 Aeq. Krystallwasser; die übrigen 2 Aeq. Wasser lassen sich durch Erhitzen, wie es scheint, nicht ohne Zersetzung austreiben; bei 120° C. schmilzt es ohne eine Gewichtsveränderung zu erleiden, zu einer harzartigen Masse. Bei der trockenen Destillation wird das Berberin zersetzt; auf 160° bis 200° C. erhitzt, entweicht eine geringe Menge gelber Dämpfe eines eigenthümlich riechenden, nach dem Erkalten festen Körpers, der ein gelbes krystallinisches Sublimat giebt, oder sich mit den übrigen Zersetzungsproducten zusammen in ölartigen Tropfen condensirt; dieser Körper, immer nur in sehr geringer Menge erhalten, ist nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol löslich; seine Lösung ist bei durchfallendem Licht roth, bei reflectirtem grünnlich, sie fällt Bleizucker und reducirt salpetersaures Silberoxyd; wegen der geringen Menge des Products ist es nicht weiter untersucht. Derselbe Körper scheint auch beim Erhitzen von Berberinsalzen, besonders von chromsaurem Berberin zu entstehen.

Beim stärkeren Erhitzen des Berberins bleibt eine schwer verbrennliche Kohle zurück. — Mit Kalkmilch oder Bleioxydhydrat der trockenen Destillation unterworfen, giebt das Berberin unter den Zersetzungsproducten Chinolin.

Das Berberin verbindet sich mit Säuren zu Salzen (s. unten); bei Zusatz von Alkalien und alkalischen Erden färbt es sich dunkel, ohne sich mit den Oxyden zu verbinden (Fleitmann); in wässerigem Ammoniak löst es sich mit rothbrauner Farbe in gleicher Menge wie in Wasser auf; nach Buchner hinterlässt die Lösung beim Verdampfen braune Krystalle, welche Ammoniak enthalten (?); aus den alkalischen Lösungen fällt es, auf Zusatz von Säuren, unverändert nieder. Nach Buchner soll das Berberin mit den Auflösungen der meisten schweren

Digitized by Google

Metalloxyde unlösliche oder schwerlösliche Niederschläge geben. Auch mit Silberoxyd (oder salpetersaurem Silberoxyd) soll es sich verbinden.

Die Lösung von Berberin in alkalischen Flüssigkeiten absorbirt an der Luft Sauerstoff, unter Bildung einer braunen huminartigen Substanz.

Bei Behandlung mit trockenem Chlorgas wird das Berberin blutroth und in Wasser auflöslich; in einer Berberinlösung entsteht beim Einleiten von Chlor ein brauner, in Wasser unlöslicher, zum Theil in kochendem Alkohol und ganz in Aetzkali löslicher Niederschlag, aus welcher Auflösung er durch Säuren wieder abgeschieden wird.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Berberin mit olivengrüner Farbe, Wasser fällt aus der Lösung einen braunen Körper; beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure und eine gelbe Masse, welche sich wie Wachs kneten lässt, sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol löst. Mit verdünnter Kalilauge gekocht, ballt das Berberin zu Klumpen zusammen, welche beim stärkeren Erhitzen schmelzen, und ohne sich zu lösen und ohne Ammoniak zu entwickeln sich in eine harzähnliche in Alkohol lösliche Masse von bitterem Geschmack verwandeln. Beim Erhitzen mit ganz concentrirter Kalilauge wird das Berberin zersetzt.

Das krystallisirte Berberin wie das Chlorwasserstoff-Berberin wird bei Zusatz von mit Schwefel gesättigtem Schwefelammonium zersetzt, es bildet sich ein braunrother Niederschlag, der etwa 16,5 Proc. Schwefel enthält; doch lässt der Schwefel darin sich nicht durch Bleilösung nachweisen; diese vielleicht basische Verbindung riecht unangenehm, etwas dem Mercaptan ähnlich; sie schmilzt über 100° C., wie es scheint, ohne sich zu zersetzen; sie ist löslich in Wasser, die Lösung giebt mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen schön rothen Niederschlag; sie löst sich auch in Salzsäure, ohne selbst mit concentrirter Säure Schwefelwasserstoff zu entwickeln; aus der Lösung setzen sich bald gelbrothe Nadeln ab. Die Lösung in Salzsäure giebt mit neutraler Bleilösung auch eine rothe Fällung.

Auf nassem Wege wird das Berberin von den Alkalien, von Baryt- und Kalkwasser meistens mit brauner oder rother Farbe gelöst, ohne dass hier eigentliche Verbindungen entstehen; nur mit salpetersaurem Silber scheint es sich zu verbinden.

Das Berberin kann zum Gelbfärben von Leinen, Baumwolle, Wolle und Seide benutzt werden; die Farbe wird durch Zinnbeize schöner und dauerhafter. Auch in der Saffianfärberei gebraucht man den Farbstoff der Berberiswurzel. *Fe.*

Berberinsalze. Das Berberin verbindet sich mit den Säuren zu neutralen gelben, meist krystallisirbaren Salzen; diese sind in reinem Wasser löslicher als in salzhaltigem Wasser oder in verdünnten Säuren, die gelösten Berberinsalze werden daher durch Zusatz von Säuren oder Salzen leicht gefällt; wird zu einer nicht gar zu stark verdünnten Lösung von Berberin etwas Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure gesetzt, so erstarrt die ganze Flüssigkeit meistens nach einiger Zeit zu einem Gewebe von feinen Krystallnadeln. Selbst mit Chromsäure und Chlorsäure verbindet das Berberin sich ohne Zersetzung. Um die Salze der verschiedenen Säuren darzustellen, hat man nur das Chlorwasserstoff-Berberin mit dem passenden Kalisalz

zu versetzen, Chlorkalium bleibt gelöst und das neue Berberinsalz schlägt sich nieder. — Die Pflanzensäuren bilden, wie die Mineralsäuren, mit Berberin krystallisirbare Salze; diese Verbindungen sind jedoch noch nicht näher untersucht; nach Buchner lösen Essigsäure, Weinsäure, Citronsäure u. s. w. das Berberin, ohne sich damit zu verbinden, indem beim Verdampfen der Auflösung reines Berberin sich abscheiden soll (?). Mit Gerbsäure bildet es, nach Buchner, eine braungelbe, in Wasser nicht lösliche Verbindung.

Chlorsaures Berberin: $C_{42}H_{18}NO_9 . ClO_5 . HO$. Wird eine Lösung von Chlorwasserstoff-Berberin mit chlorsaurem Kali gefällt, so entsteht ein gelber voluminöser Niederschlag, der in verdünnten Lösungen von Chlorkalium und chlorsaurem Kali unlöslich ist, in reinem Wasser sich ziemlich leicht löst. Man wäscht daher nur so lange aus, als das Filtrat noch farblos ist, und krystallisirt den Rückstand aus Weingeist um. Die Krystalle sind gelb, mit einem Stich ins Grüne. Ueber Schwefelsäure getrocknet, erleiden sie bei 100° C. keine Gewichtsveränderung. Beim Erhitzen so wie durch starkes Reiben oder durch den Schlag verpufft das Salz und hinterlässt eine schwer verbrennende Kohle.

Chlorwasserstoff-Berberin: $C_{42}H_{18}NO_9 . HCl + 5 HO$. Man erhält es durch Fällen von Berberinlösung mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Niederschlages. Das Salz bildet feine gelbe Nadeln, mit einem Stich ins Rothe. Bei 100° C. verliert das lufttrockene Salz 5 Aeq. Wasser, und wird gelblichroth. In Salpetersäure löst es sich mit dunkelrother Farbe, beim Kochen mit überschüssiger Säure wird die Flüssigkeit hellgelb, und es entwickelt sich salpetrige Säure; nach dem Abdampfen scheidet Wasser eine gelbe, wie Wachs knetbare, in Wasser schwerlösliche Substanz ab, deren weingeistige Lösung mit Silbersalz oder Bleisalz gelbe Niederschläge giebt. — Das Chlorwasserstoff-Berberin bildet mit den löslichen Chloriden der schweren Metalle meist schwer lösliche Doppelverbindungen, zum Theil von schöner gelber Farbe.

Chlorwasserstoff-Berberin mit Glycocoll: $C_4H_4NO_3 + C_{42}H_{18}NO_9 . HCl$. Man erhält diese Verbindung, wenn eine warme weingeistige Lösung von Chlorwasserstoff-Berberin mit einer concentrirten weingeistigen Lösung von Glycocoll versetzt wird; beim Erkalten scheiden sich feine orangefarbene Nadeln in Menge ab, so dass die Masse fest wird; durch Waschen mit Wasser wird die Verbindung rein erhalten.

Chlorwasserstoff-Berberin mit Platinchlorid: $C_{42}H_{18}NO_9 . HCl + PtCl_2$. Wird Chlorwasserstoff-Berberin mit Chlorplatin gefällt, so bildet sich ein schön gelber, durch Auswaschen leicht zu reinigender Niederschlag. Diese Verbindung ist dem chromsauren Berberin sehr ähnlich. Nach zu langem Auswaschen, oder bei längerem Aufbewahren in feuchtem Zustande zeigt die Verbindung, wahrscheinlich durch Zersetzung, eine schmutzige Farbe. Bei seinem Verbrennen zeigt sich ein Bittermandelölgeruch. Das lufttrockene Salz ist wasserfrei.

Chlorwasserstoff-Berberin-Quecksilberchlorid: 1) $C_{42}H_{18}NO_9 . HCl + HgCl$. Wird eine Lösung von Berberin in starkem Alkohol mit überschüssiger Salzsäure versetzt, und heiss mit einer kochenden weingeistigen Lösung von Quecksilberchlorid gemischt,

Digitized by Google

so scheidet sich beim Abkühlen das Doppelsalz in lebhaft gelben, seidenglänzenden Nadeln ab, die durch Abwaschen mit etwas Weingeist, dann mit wenig Wasser und zuletzt wieder mit Alkohol rein erhalten werden. Das Salz ist luftbeständig, und erleidet bei 100° C. keine Veränderung; löst sich aber nur unter Zersetzung in Wasser auf, indem sich das an Quecksilber reichere Salz 2) bildet.

2) $C_{42}H_{18}NO_9 . HCl + 2 HgCl$. Wird nämlich die vorige Verbindung in heissem destillirten Wasser gelöst, so scheiden sich beim Erkalten grössere Krystalle aus, welche die nebenstehende Zusammensetzung haben (Hinterberger [1]).

Chlorwasserstoff-Berberin-Quecksilbercyanid: $C_{42}H_{18}NO_9 . HCl + HgCy$. Die Verbindung bildet sich, wenn salzsaures Berberin und Quecksilbercyanid in heissen wässerigen Lösungen mit einander gemischt werden; beim Erkalten scheidet sie sich in gelben Krystallnadeln ab, die zuerst mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist abgewaschen werden. Das Salz ist luftbeständig, es verändert sich auch nicht bei 100° C.; in Wasser oder wässerigem Weingeist ist es nur beim Erhitzen löslich (ohne Zersetzung?) (Kohl und Swoboda [2]).

Chromsaures Berberin, saures: $C_{42}H_{18}NO_9 . 2CrO_3$. Man fällt Chlorwasserstoff-Berberin mit doppelt-chromsaurem Kali; es bildet sich ein voluminöser hellgelber Niederschlag, der mit Wasser vollständig ausgewaschen wird. Das lufttrockene Salz ist wasserfrei. Es ist in Wasser kaum löslich, löst sich aber leicht in verdünnten Säuren. Bei der trockenen Destillation wird es zersetzt, beim langsamen Erhitzen bildet sich zuerst der gleiche gelbe Körper, wie er bei der Zersetzung von reinem Berberin (s. d.) sich bildet, und zwar wird er hier in relativ grösserer Menge als aus einem anderen Berberinsalz erhalten. Die absolute Quantität des gelben Sublimats ist aber auch hier nur gering. Bei steigender Temperatur wird dann plötzlich die ganze Masse durch die Chromsäure oxydirt.

Salpetersaures Berberin: $C_{42}H_{18}NO_9 . NO_5 . HO$. Man fällt das Chlorwasserstoff-Berberin mit salpetersaurem Silber, erwärmt die Flüssigkeit, in der Chlorsilber und das Berberinsalz suspendirt sind, und filtrirt. Beim Erkalten des mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzten Filtrats krystallisirt das salpetersaure Berberin in rein hellgelben Krystallen. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° C. nicht am Gewicht, enthält aber nach der Analyse noch 1 Aeq. Wasser.

Schwefelsaures Berberin, saures: $C_{42}H_{18}NO_9 . SO_3 . HO + HO . SO_3$. Wird eine concentrirte, röthlich gelbe Lösung von salzsaurem Berberin mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so wird sie hellgelb, und nach einiger Zeit scheidet sich das schwerer lösliche schwefelsaure Salz in feinen gelben Krystallen ab, die im Vacuum getrocknet bei 100° C. kein Wasser mehr verlieren. *Fe.*

Berberisbeeren. Die Frucht von *Berberis vulgaris*, die Berberitzen sind sehr sauer; die Säure ist, nach Scheele, fast reine Aepfelsäure.

Berberitzengelb nannte Brandes [3]) den durch Ausziehen

---

[1]) Berichte d. Wien. Akad. Bd. VII, S. 432; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 314. — [2]) Berichte d. Wien. Akad. Bd. IX, S. 252; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 340. — [3]) Brandes' Arch. Bd. XI, S. 29.

Digitized by Google

des weingeistigen Extracts der Berberiswurzel mit Wasser, Fällen der Flüssigkeit mit Bleiessig, Entfernen des Bleis aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und Verdampfen erhaltenen gelben Farbestoff, der, seinem Verhalten nach, nichts Anderes als unreines Berberin ist.

Berengelaharz oder Berengelit, ein fossiles Erdharz von Berengela (s. 1ste Aufl. Bd. III, S. 821); die Elementaranalyse desselben von Johnston [1]) giebt nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs (C = 6) die Formel $C_{40}H_{30}O_8$.

Berengelit heisst ein in der Provinz St. Juan de Berengela in Peru, etwa 100 englische Meilen von Arica, vorkommendes Mineral, welches sich in amorphen Massen von grossem Umfange findet und eine Art von Erdpechsee bilden soll, wie der von Trinidad ist. Es ist im Bruche muschelig, dunkelbraun mit einem Stich ins Grüne, wachsglänzend, giebt ein gelbes Pulver, hat einen harzigen, unangenehmen Geruch und etwas bitterlichen Geschmak. Es schmilzt schon unter 100° C. und bleibt dann beim Erkalten in der gewöhnlichen Temperatur weich und schmierig. In kaltem Alkohol ist es leicht löslich, die Auflösung schmeckt bitter, in Aether leicht löslich. Nach Johnston soll es der Formel $C_{40}H_{31}O_8$ entsprechen [2]). Wegen seines massenhaften Vorkommens wird es in Arica zum Kalfatern der Schiffe gebraucht.

K.

Beresit heisst ein feinkörniger, Pyrit enthaltender Granit bei Beresowsk am Ural, in welchem die dortigen Goldgänge aufsetzen.

K.

Bergamottöl [3]), ein flüchtiges Oel, welches aus den Früchten einer im südlichen Europa cultivirten Varietät der Orange, *Citrus Bergamia*, Familie der Aurantiaceae, gewonnen wird. Es ist in der äussern Schale der Früchte in kleinen Bläschen abgesondert und wird durch Auspressen derselben dargestellt. Das im Handel vorkommende Oel ist hellgelb, zuweilen grünlich- oder bräunlichgelb, dünnflüssig, riecht sehr angenehm und schmeckt aromatisch bitterlich. Specif. Gew. = 0,869 bis 0,888. Etwas unter 0° wird es fest. Es reagirt öfters sauer von Essigsäure, die sich durch Schütteln mit Wasser oder einem Alkali entfernen lässt, auch soll es mitunter Benzoësäure enthalten. Mit der Hälfte seines Gewichts höchst rectificirtem Weingeist giebt es eine klare, mit grösseren Mengen eine opalisirende Lösung. Mit Jod verpufft es. Von Salpetersäure wird es beim Erwärmen in ein weiches, braungelbes Harz verwandelt, von concentrirter Schwefelsäure verdickt und gelbbraun gefärbt. Mit der Zeit setzt es ein Stearopten ab.

Das Bergamottöl ist ein Gemenge von mehreren Oelen, die sich aber nicht vollständig trennen lassen. Durch fractionirte Destillation mit Wasser erhielt Ohme zuerst ein Product, welches nur 2,5 bis 5 Proc. Sauerstoff enthielt, die folgende Portion, welche bei 183° C. siedete und ein specif. Gewicht = 0,856 zeigte, fand er enthaltend 81,4 Kohlenstoff, 11,5 Wasserstoff und 7,1 Sauerstoff, entsprechend der Formel $C_{15}H_{13}O$, oder verdoppelt $3\,C_{10}H_8 + 2\,HO$. Diese letztere Formel würde sich als ein Hydrat des Citronöls darstellen. Dass eine solche Beziehung zwischen Bergamott- und Citronöl stattfinde, ist

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. III, S. 110. — [2]) Lond. and Edinb. phil. Mag. [.] XIV, p. 87. — [3]) Ohme, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXI, S. 316. Souseiran u. Capitaine, Journ. de Pharm. 1840. Aout 509.

Digitized by Google

wegen der botanischen Verwandtschaft der dieselben liefernden Pflanzen nicht unwahrscheinlich.

Soubeiran und Capitaine fanden in einem mit Wasser undestillirten Bergamottöl 6,07 Proc. Sauerstoff. Wurde dasselbe Oel einer fractionirten Destillation unterworfen, so zeigte sich von Anfang bis zu Ende eine Zunahme des Sauerstoffgehalts, die erste Portion enthielt 3,37, die letzte 16,14 Proc. Ausserdem fanden sie, dass die ersten Bruchtheile die Polarisationsebene nach rechts ablenkten, dass aber diese Wirkung immer schwächer wurde und bei der letzten Portion ganz aufhörte. Sie sind der Ansicht, dass wenn das Bergamottöl wirklich nach Ohme ein Hydrat ist, die verschiedenen Destillationsproducte verschiedene Wassermengen, die letzten ausserdem eine nicht unbeträchtliche Quantität überschüssigen, aus der Luft absorbirten Sauerstoff enthalten.

Das dem Citronölhydrat entsprechende Ohme'sche Bergamottöl wird durch Aetzkali nicht verändert; es liefert, in Dampfform über Aetzkalk geleitet, viel Benzol und absorbirt unter starker Erhitzung und Bräunung viel Salzsäuregas. Die durch Schütteln und Destilliren mit Wasser von überschüssiger Säure befreite Chlorverbindung ist farblos und riecht wie die flüssige salzsaure Verbindung des Terpentinöls. Specif. Gewicht = 0,896. Siedpunkt = 185° C. Sie ist neutral und verbrennt mit russender, grün gesäumter Flamme. Der Chlorgehalt lässt sich durch Destillation über Alkalien nicht völlig entfernen, das übergehende Oel riecht wie Cajeputöl. Löst man die Verbindung in Alkohol und erwärmt mit salpetersaurem Silber, so wird sie unter Fällung von Chlorsilber vollständig zersetzt. In Dampfform über glühenden Aetzkalk geleitet, liefert sie unter Ausscheidung von Kohle Naphtalin und Benzol. Die Zusammensetzung dieses Körpers fand Ohme am nächsten entsprechend der Formel $C_{60}\,H_{50}\,Cl\,O$ oder $6\,C_{10}\,H_8 + H\,Cl + H\,O$.

Soubeiran und Capitaine haben gleichfalls durch Einleiten von Salzsäuregas in Bergamottöl eine flüssige Verbindung erhalten, die sie aber nicht über Wasser rectificirten, wie Ohme, sondern nur mit Kohle entfärbten. Dieser Körper enthielt 63,0 Kohlenstoff, 9,2 Wasserstoff und 27,8 Chlor, während der künstliche Citronölcampher 33,5 Chlor enthält. Die Differenz im Chlorgehalt erklären sie dadurch, dass die Bergamottölverbindung leicht einen Theil ihrer Säure verliere. Letzteres werde auch bei Rectification derselben über Wasser stattfinden und die Abweichung von Ohme's Resultat bedingen.

Mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt färbt sich das Bergamottöl stark. Nimmt man es ab und destillirt, so ist das Destillat sauerstofffrei, dem Terpentinöl isomer, riecht auch nicht nach Bergamottöl, sondern nach Terpentinöl und giebt mit Salzsäure eine flüssige Verbindung. Diese Reaction scheint zu bestätigen, dass das Bergamottöl ein Hydrat sei. Uebrigens verbindet sich ein Theil organische Substanz mit der Phosphorsäure zu einer Doppelsäure, welche mit Kalk und Bleioxyd lösliche Salze giebt. *Wp.*

Bergamottölcamphor. Bergapten, Bergamottölstearopten [1]), ein krystallinischer Körper, welcher in dem Boden-

[1]) Ohme, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXI, S. 316. — Mulder, Natuur en

Digitized by Google

satze enthalten ist, der sich bei längerer Aufbewahrung des Bergamottöls bildet. Aus der procentischen Zusammensetzung (im Mittel 67,1 Kohlenstoff und 3,8 Wasserstoff) berechnet sich als einfachste Formel $C_3\ H_2\ O$; wahrscheinlich ist dieser Körper $= C_{60}\ H_{40}\ O_{20}$ oder $6(C_{10}H_6O_3) + 2\,HO$ und bildet sich durch Oxydation des Bergamottöls an der Luft.

Rein wird das Bergapten aus dem erwähnten Bodensatze erhalten, indem man denselben durch mehrmaliges Pressen zwischen Fliesspapier und Maceration mit Aether möglichst von anhängendem Oel befreit, darauf mit Alkohol auskocht und die siedendheiss filtrirte Flüssigkeit erkalten lässt. Das Bergapten schiesst in feinen, farblosen, seidenglänzenden Krystallen an. Der Alkohol lässt hierbei oft unreines, basisch essigsaures Blei zurück, welches von der Löthung der zur Aufbewahrung des Bergamottöls dienenden Blechflaschen herrührt. Das Bergapten ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 206°,5 C. und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse. Es lässt sich unzersetzt sublimiren und verbrennt mit leuchtender Flamme, löst sich in 2000 Thln. Wasser und in 200 Thln. kaltem Alkohol. Heisser Alkohol löst viel mehr davon auf, so dass sich beim Erkalten desselben ein krystallinisches Magma abscheidet. Die Lösungen sind neutral und werden durch die meisten Reagentien nicht verändert. Concentrirte Schwefelsäure löst das Bergapten mit rother Farbe, die Lösung wird durch Wasser weiss gefällt, von Alkohol nicht verändert. Concentrirte Salpetersäure giebt eine gelbe Lösung, welche durch Wasser gefällt wird und keine Oxalsäure enthält. Aetzammoniak löst das Bergapten selbst in der Hitze nur theilweise, kohlensaures und ätzendes Kali geben Flüssigkeiten, aus welchen Säuren gelbliche Flocken ausscheiden.

Wp.

Bergapten, s. Bergamottölcamphor.

Bergbalsam, Trivialname der Naphta. Ob der von Blumenbach dem Asphalt zugezählte kostbare wohlriechende sogenannte Bergbalsam oder die mineralische Mumie (Muminahi der Perser) aus den Bergklüften in Khorassan am Fusse des Kaukasus zum Asphalt gehört, dürfte noch zweifelhaft sein.

K.

Bergblau, *bleu de montaigne*, *mountain-blue*, wird eine erdige Farbe, hauptsächlich die fein gemahlene Kupferlasur genannt, welche in diesem Zustande als Malerfarbe Anwendung findet und wegen ihrer schönen Farbe geschätzt wird; man gebraucht hiezu namentlich auch den sogenannten armenischen Stein, *Lapis armenicus* (s. Bd. II. S. 201). Eine diesem natürlichen Bergblau ähnliche Verbindung ist das Mineral- oder Bremerblau (s. d. A). Die Farbe ist wasserhaltendes basisch-kohlensaures Kupferoxyd (s. Kupferlasur).

Bergbutter werden Substanzen genannt, welche auf der ursprünglichen Lagerstätte meistens schmierig sind, erst an der Luft erhärten und mehr oder weniger unreinen Eisenalaun, Eisenvitriol, Keramohalit und Zinkvitriol enthalten. Sie pflegen zum Theil traubig und nierenförmig, graulich, gelblich und grünlich weiss zu sein und zusammen-

---

Scheikund. Archief. 1837, S. 434 ff. — Kalbrunner, Baumg. Zeitschrift, Bd. III, S. 367 ff.

ziehend vitriolisch alaunigen Geschmack zu haben. In der Bergbutter von Wezelstein bei Saalfeld in Thüringen fanden R. und W. Brandes[1]) 34,8 SO_3, 7,0 Al_2O_3 10,0 FeO, 0,8 MgO, 0,7 NaO, 1,7 Ammoniak 43,5 HO, 1,0 Bergart. Die von Klaproth[2]) untersuchte Bergbutter vom Irtisch am Altai, welche graulich-weiss, undeutlich feinkörnig, von trockener Salzconsistenz ist, säuerlich styptisch schmeckt und theils in kleinen losen Klümpchen, theils als Ueberzug von Thonschiefer vorkommt, ist ein Gemenge verschiedener Salze, sie enthält 31,0 SO_3, 2,5 Al_2O_3 6,2 MgO, 4,5 CaO, 6,0 FeO, 0,2 Mn_2O_3, 0,2 NaO, Spur Ammoniak, 49,3 HO. Zum Eisenvitriol scheint auch ein Bergbutter benanntes von Phillips[3]) analysirtes strahliges Salz zu gehören, welches sich durch Verwitterung von Pyrit im Schieferthon einer Steinkohlengrube gebildet hatte. Die Untersuchung ergab: 30,9 SO_3 20,7 FeO, 5,2 Al_2O_3, 43,2 HO. Berzelius[4]) hält es für ein zufälliges Gemenge.

K.

Bergeier heissen trivial kugelförmige Quarze, welche aber keine Geschiebe sind.

Bergemannit, ein von Kenngott nach dem Chemiker C. Bergemann benanntes, bei Brevig in Norwegen in grösseren Massen des sogenannten Brevicit vorkommendes dunkelgrünes Mineral, welches theils krystallinisch ist, theils vollkommen krystallisirt in kleinen, vierseitigen dem Natrolith ähnlichen Prismen und mit diesem entsprechenden Spaltungsflächen. Dunkelgrün, in dünnen Splittern undurchsichtig, Härte = 5,0 specif. Gewicht = 2,353. Vor dem Löthrohre auf Kohle fast unschmelzbar, sich allmälig braunschwarz färbend. Mit Flüssen zeigt sich besonders Eisenreaction. Soda zeigt die Kieselsäure an. Beim Erhitzen entwickelt es Wasserdämpfe, ohne zu decrepitiren. In Säuren leicht und mit Gallertbildung löslich, selbst nach dem Glühen. Bergemann[5]) fand 46,5 SiO_3, 18,9 Al_2O_3, 7,5 Fe_2O_3, 2,4 FeO, 14,0 NaO mit wenig KO, 0,5 MnO, 9,4 HO, Spuren von Phosphorsäure und Beryllerde. Die Berechnung giebt die Formel des Natrolith, wesshalb es Eisennatrolith genannt wurde, das Verhalten aber vor dem Löthrohre, fast unschmelzbar zu sein, unterscheidet es auffallend, was nicht durch den geringen Eisengehalt bedingt sein kann.

K.

Bergfett nannte Buchner[6]) das bei der Destillation des Erdöls zuletzt übergehende paraffinartige Fett. Durch Umkrystallisiren aus Aether, dann aus Alkohol gereinigt, ist es, nach v. Kobell[7]), eine schuppig-krystallinische, fettig anzufühlende Substanz, von 0,914 specif. Gewicht, es schmilzt bei 50° bis 53° C.; es hat die gleiche Zusammensetzung (nach Buchner jun., in 100 Thln.: 85,2 Kohlenstoff und 14,8 Wasserstoff) und zeigt dasselbe chemische Verhalten wie Reichenbach's Paraffin, ist daher nach v. Kobell's Annahme damit identisch.

Fe.

Bergflachs, zartfaserige, biegsame und weiche Partien des Asbest oder Amianth genannten Abänderungen, welche zum Theil dem

---

[1]) Schweigger's Journ. Bd. XXXIX, 417. — [2]) Klaproth's Beiträge Bd. VI, S. 344 oder Magaz. d. Gesellsch. naturf. Freunde Bd. V, S. 4, 404. — [3]) Annal. of Phil. N. S. 1823, S. 446. — [4]) Berzelius' Jahresber. IV, S. 145. — [5]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 491. — [6]) Repertor. d. Pharm. Bd. IX, S. 290. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. VIII, S. 305.

Digitized by Google

Chrysotil angehören oder auch zu Mineralien des Amphibol- oder Augitgeschlechts zu rechnen sind, wenn sie wasserfrei befunden werden. *K.*

Bergfleisch, syn. Bergleder.

Berggrün. Die unter diesem Namen vorkommende schön grüne Malerfarbe ist erdiger gewöhnlicher gemahlener Malachit, ist also wasserhaltendes basisch-kohlensaures Kupferoxyd (s. Malachit), und kommt in ihren Eigenschaften mehr oder weniger mit anderen grünen Kupferfarben, wie Bremergrün, Braunschweigergrün u. s. w., überein.

Bergguhr, s. Bergmilch.

Bergholz, Holzasbest, holzförmiger Asbest, Xylotil, Xylolith, *Mountain Wood*, heisst eine besonders ausgezeichnete, bei Sterzing in Tyrol vorkommende Mineralsubstanz, wegen ihrer täuschenden Aehnlichkeit mit vermodertem Holze, welche versteckt-, gleich- oder verworren faserige derbe Massen, zum Theil mit plattenförmiger, gerad- oder krummschieferiger Absonderung bildet, wie Holzsplitter theilbar ist und an den Enden sich zerfasern lässt. Holzbraun, rost- bis gelblichbraun, isabellgelb, ins Grünliche, schimmernd bis wenig glänzend, von seidenartigem Glanze, zum Theil ins Wachsartige geneigt, undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, Härte = 2,5, specif. Gewicht = 2,051 nach Wiedemann, 2,40 bis 2,56 nach Kenngott, die grünliche Varietät am schwersten; in dünnen Splittern etwas elastisch biegsam, sanft anzufühlen, etwas rauschend, an der feuchten Lippe hängend. Vor dem Löthrohre sich schwärzend, an den Spitzen sehr dünner Fasern zur schwarzen Kugel schmelzbar, mit Borax zum klaren, durch Eisen gefärbten Glase, durch Salzsäure ziemlich leicht zersetzbar. Das von Sterzing enthält nach den Analysen Thaulow's [1]) und C. v. Hauer's [2]) vorherrschend Kieselsäure, Eisenoxyd, Magnesia und Wasser, wozu noch geringe Mengen von Eisenoxydul, Thonerde und Kalk kommen, nach denen verschiedene Formeln in Vorschlag gebracht worden sind. Es scheint annehmbar, dass der Holzabest ein Umwandlungsproduct des Chrysotils sei, woher auch die anscheinende geringe Schwere rührt, die die Massen im Ganzen zeigen. Ausser bei Sterzing haben sich ähnliche Massen am Büchenberge bei Elbingerode am Harz gefunden u. a. a. O. Auch die mit dem Namen Bergkork bezeichnete, von A. Erdmann [3]) analysirte Substanz von Stor Rymningen in Schweden, gehört hierher. *K.*

Bergjockel, wenig gebräuchliches Syn. für Schwefelkies.

Bergkalk, syn. Kohlenkalkstein.

Bergkork heissen versteckt oder verworren faserige Massen, welche auf dem Wasser schwimmen und daher mit Kork verglichen werden. Sie finden sich derb, Platten, Ueberzüge u. dergl. bildend, sind wenig glänzend bis matt, in Stücken undurchsichtig, weich, graulich, gelblich, grünlich weiss bis bräunlich. Nach der chemischen Beschaffenheit kann man erst in den besonderen Fällen entscheiden, ob sie zu Abänderun-

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLI, S. 639. — [2]) Kenngott's Uebers. 1853, S. 55. — [3]) Annal. de min. T. III, S. 780.

Digitized by Google

gen der Hornblenden, vielleicht auch Augite, oder ob sie zum Chrysotil gehören, zu letzterem, wenn sie reichlich Wasser enthalten und schwer schmelzbar sind. Man findet den Bergkork öfter in den Alpen. *K.*

Bergkrystall heissen die durchsichtigen bis halbdurchsichtigen krystallinischen und krystallisirten Quarze (s. d. Art.).

Bergleder, Bergfleisch, werden verworren faserige lockere, lappenartige Massen genannt, welche weich sind und als Ueberzüge oder aufgewachsen auf Kluftflächen u. s. w. sich finden. Sie gleichen im Aeusseren dem Bergkork und gehören meist dem Chrysotil an, zum Theil zu Abänderungen der Hornblenden, was ohne besondere Untersuchung nicht bestimmt werden kann. *K.*

Bergmannit, Spreustein, nannte Hauy zu Ehren des schwedischen Chemiker Torbern Bergmann einen fleischrothen Natrolith aus dem Zirkonsyenit der Gegend von Laurvig und Fredriksvärn und von Brevig in Norwegen, welcher nach Th. Scheerer[1]) 48,0 SiO_3 26,7 Al_2O_3 14,1 NaO, Spuren KO, 0,7 CaO, 0,7 Fe_2O_3 und 9,8 HO enthält. *K.*

Bergmehl, *Mountain Meal*, heisst ein feinerdiges, mattes, undurchsichtiges, schnee- oder gelblich weisses Mineral, welches nach Ehrenberg Reste von Infusorien enthält und bei Castel del Piano unweit Santa Fiora in Toskana ein Lager unter der Bodendecke bildet. Nach Klaproth[2]) enthält es 79 SiO_3, 5 Al_2O_3, 3 Fe_2O_3, 12 HO, und pflegt den Opalen zugezählt zu werden, weil es die wesentlichsten Bestandtheile dieser enthält. Die Massen sind leicht zerreiblich, mager aber sanft anzufühlen und hängen etwas an der Zunge. Das von Fabbroni angegebene specif. Gewicht = 1,372 scheint etwas zu gering zu sein. *K.*

Bergmilch, Bergguhr, Montmilch, Mehlkreide, ein erdiger kohlensaurer Kalk, nach G. Rose ein Gemenge von Kreide mit Arragonit (s. Bd. II. S. 203).

Bergmoos, Name für *Lecanora tartarea*, und wahrscheinlich verwandte Flechten (s. Lecanorsäure und Orcin).

Bergnaphta, **Bergöl** } syn. für Steinöl.

Bergpapier heissen entweder dünne Lagen des Bergkorkes des Bergleders oder des sogenannten Dysodil.

Bergpech s. Asphalt.

Bergsalz, syn. für Steinsalz (s. d. Art.).

Bergseife, Bockseife, *Savon de Montaigne, Mountain-Soap*. Eine im Bruch erdige oder unvollkommen muschlige pech- bis bräunlichschwarze, rauchgraue, ins ochergelbe, röthlichbraune Mineralsubstanz, matt, durch den Strich schwach fettglänzend, sehr weich, milde, Härte = 1,0 bis 2,0, lässt sich mit dem Messer späneln, färbt nicht ab, schreibt

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXV S. 278. — [2]) Klaproth's Beiträge Bd. VI, S. 351.

Digitized by Google

aber, fühlt sich fettig an, hängt stark an der Zunge, zergeht im Wasser, zum Theil mit Knistern, und wird zähe. Man rechnet diese Substanz zu den Thon genannten unreinen Varietäten des Kaolin, und die wesentlichen Bestandtheile sind Al_2O_3, SiO_3 und HO, nebenbei wurden auch Fe_2O_3, Mn_2O_3, CaO und MgO, zuweilen organische Modersubstanzen, sogenannte humussaure Salze gefunden, doch sind die Mengenverhältnisse solcher Massen, die viele Beimengungen enthalten, abweichend, wie die Analysen von Bucholz [1]) der Bergseife von Artern in Thüringen, von Ficinus [2]) der Bergseife von Arnstedt, von Berthier [3]) der Bergseife von Plombières gezeigt haben. Sie findet sich an verschiedenen Orten, ausser den genannten auch zu Olkucz in Polen, Bilin und Stirbitz bei Aussig in Böhmen, auf der Insel Scy u. s. w., lagerartig oder nesterweise und wird zum Waschen grober Zeuge benutzt.

Schwarze, durch Bitumen oder Kohle gefärbte fette Letten oder Thone werden auch durch Verwechselung Bergseife genannt. *K.*

Bergtalg heissen trivial unreine Massen des Zinkvitriols, die auf der Lagerstätte schmierig zu sein und an der Luft zu erhärten pflegen.

Bergtalg oder Braunkohlencamphor heissen wohl verschiedene fossile Erdharze, namentlich der Scheererit (s. d. Art.), dann auch der Bergunschlitt (s. d. Art.).

Bergtheer wird eine eigenthümliche, bei gewöhnlicher Temperatur zähe oder dickflüssige, gelblich- bis schwärzlichbraune Mineralmasse genannt, welche man als ein Umwandlungsproduct der Naphta anzusehen pflegt, da bekanntlich die Naphta durch den Einfluss der Luft allmälig ähnliche Consistenz annimmt und es wahrscheinlich ist, dass auch im Innern der Erde die Naphta dergleichen Veränderungen erfährt. Die wesentlichen Bestandtheile sind Kohlenstoff und Wasserstoff in verschiedenen Verhältnissen; zu denen sich auch zum Theil Sauerstoff und Stickstoff gesellt (s. unter Asphalt Bd. II, S. 389). *K.*

Bergunschlitt heisst trivial der unreine, mit anderen Salzen zum Theil gemengte Zinkvitriol, der auf der ursprünglichen Lagerstätte schmierig zu sein und an der Luft zu erhärten pflegt. Das vom Rammelsberge bei Goslar am Harz ist im erhärteten Zustande groberdig, matt, undurchsichtig, kreideweiss, sehr weich, lässt sich späneln, hängt schwach an der Lippe, ist mager anzufühlen, zum Theil in Wasser löslich, ertheilt demselben einen herben Geschmack und besteht grösstentheils aus Zink- und etwas Eisenvitriol [4]). *K.*

Bergwachs, syn. Ozokerit (s. Harze, fossile, 1ste Aufl. Bd. III, S. 827).

Bergwolle, lockere, faserige, wollenartige Massen, die zum Chrysotil oder zu Varietäten der Hornblende gehören.

---

[1]) Gehlen's N. J. Bd. III, S. 597. — [2]) Schweigg. Journ. Bd. XXVI, S. 279. — [3]) Annal. de min. [3.] Bd. XI, S. 479. — [4]) Holzmann's Hercyn. Archiv Bd. III, S. 537.

Digitized by Google

Bergziger, feuchte weiche käseartige Massen des erdigen Kalkes, die ausgetrocknet die sogenannte Bergmilch oder Mehlkreide bilden.

Bergzinn heisst in Cornwallis das auf Gängen in Lagern u. s. w. sich findende Zinnerz, gegenüber dem aus den Seifenwerken gewonnenen Seifenzinn (s. d. unter Zinn).

Bergzinnober nennt man die reinsten Stücke des natürlichen Zinnobers, welche gemahlen und als Farbe benutzt werden (Gegensatz ist der künstliche Zinnober (s. Quecksilbersulfurete 1ste Aufl. Bd. VI, S. 792).

Berlinerblau, Preussisches oder Pariser Blau, *Bleu de Berlin, Bleu de Prusse, Bleu de Paris, Prussian blue.* Die bekannte blaue Farbe ist mehr oder weniger reines Eisenferrocyanid (Eisencyanür-Cyanid, blausaures Eisenoxyduloxyd, s. Ferrocyanmetalle, Bd. III. S. 75). Mit grösseren Mengen anderer Substanzen gemengt, kommt sie als Mineralblau, Erlanger-, Zwickauer-, Luisen- oder Hortensienblau vor. Doch wird auch oft als Berlinerblau eine Thonerde haltende Farbe bezeichnet, während dann die reinste Farbe Pariserblau genannt wird. Uneigentlich werden als Berlinerblau überhaupt alle blauen Verbindungen von Ferrocyan oder Ferridcyan mit Eisen (Doppelverbindungen von Eisencyanür mit Eincyanid) bezeichnet.

Das Berlinerblau ward (1704) von einem Fabrikanten Diesbach in Berlin (daher der Name) zufällig erhalten, indem er zur Darstellung von Florentinerlack einen mit Alaun und Eisenvitriol versetzten Absud von Cochenille mit kohlensaurem Kali versetzte, und sich dazu eines Alkalis bediente, über welches Dippel das aus Blut dargestellte Brenzöl zur Darstellung des nach ihm benannten *Oleum animale* rectificirt hatte. Darnach wurde alsbald erkannt, dass zur Darstellung dieser Farbe Blut mit Potasche calcinirt, und die daraus erhaltene Lauge mit Eisenvitriol gefällt werden müsse. Woodward in London gab (1724) zuerst eine genauere Vorschrift zur Darstellung dieses Niederschlags; er verpuffte gleiche Theile Weinstein und Salpeter, calcinirte den Rückstand mit getrocknetem Rindsblut und fällte die erhaltene Lauge mit einem Gemenge von Eisenvitriol und Alaun; der so erhaltene grünliche Niederschlag wird dann bei Zusatz von Salzsäure blau (Kopp's Geschichte).

Das reine Berlinerblau ist nun der Hauptmasse nach wasserhaltendes Eisenferrocyanid; es enthält ausserdem immer Ferrocyankalium, welches sich ihm durch Waschen mit Wasser nicht wohl vollständig entziehen lässt; je nach seiner Darstellung enthält die Farbe dann oft noch weiter Thonerde oder gemahlenen Thon, Kreide, Zinkoxyd, Gyps, Stärkmehl u. s. w. beigemengt, welche Gemenge seltener als Berlinerblau, meistens als Mineralblau u. s. w. bezeichnet werden.

Das reine Berlinerblau wird so dargestellt, dass man zu einer Lösung von Eisenchlorid oder Eisenoxydsalz gelöstes Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) setzt, so aber, dass das erstere Salz im Ueberschuss bleibt; der Niederschlag wird nach dem Absetzen durch Auswaschen gereinigt und zuletzt getrocknet. Bei Anwendung von salpetersaurem Eisenoxyd, nach anderen Angaben von Eisenoxydsalz das

Digitized by Google

noch etwas Eisenoxydulsalz beigemengt enthält, soll eine besonders schöne Farbe erhalten werden.

Bei Darstellung der Farbe im Grossen wird statt krystallisirtes Blutlaugensalz oft die Mutterlauge verwendet, welche beim Umkrystallisiren des rohen Salzes erhalten wird, in welchem Falle der Niederschlag mit verdünnter Säure von beigemengtem Eisenoxyd befreit werden muss. Statt Eisenoxydsalz wird fast ausschliesslich schwefelsaures Eisenoxydul genommen, welches durch Stehen an der Luft theilweise in Oxyd übergegangen ist; der hierbei erhaltene bläulich weisse Niederschlag muss dann durch Anwendung von Salpetersäure, Chlor oder Königswasser oxydirt werden. Wesentlich ist es, dass der Eisenvitriol frei von Kupfer ist, weil sonst der Niederschlag durch beigemengtes braunes Ferrocyankupfer eine schmutzige Farbe bekommt; man digerirt deshalb die Eisensalzlösung zuerst mit metallischem Eisen, um alles Kupfer zu fällen. Dann muss das Eisensalz in hinreichender Quantität angewendet werden; auf 10 Thle. Blutlaugensalz 10 bis 11 Thle. Eisenvitriol.

Man hat nun sehr viele zum Theil nur wenig abweichende Methoden zur Darstellung der Farbe; es genügt, einige solche näher anzuführen.

Eine Lösung von 6 Thln. Blutlaugensalz in 15 Thln. Wasser und von 6 Thln. Eisenvitriol in 15 Thln. Wasser werden gemengt; zu dem breiartigen bläulich weissen Niederschlag wird unter beständigem Umrühren ein Gemenge von 24 Thln. rauchender Salzsäure und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure gesetzt; nachdem das Ganze einige Zeit ruhig gestanden, giesst man von einer durch Absetzen geklärten Chlorkalklösung (in 80 Thln. Wasser) so lange hinzu, bis sich etwas freies Chlor bemerkbar macht; der Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet (Hochstetter). Statt Chlorkalk kann natürlich auch unterchlorigsaures Natron oder auch Chlorgas verwendet werden. Oder man oxydirt durch Salpetersäure; in diesem Falle erhitzt man den Niederschlag, bis er eine reine Farbe zeigt. Bei Anwendung von Chlorgas oder Salpetersäure ist die zuzusetzende Salzsäuremenge zu verringern.

Nach Gentele wird eine Lösung von 109 Thln. Blutlaugensalz mit 80 Thln. gelöstem Eisenvitriol gefällt; die Flüssigkeit wird nach einigen Tagen abgezogen, der breiartige Niederschlag nach Zusatz von 51 Thln. Salpetersäure von 1,231 specif. Gewicht (27° B.) einige Minuten gekocht, dann 16 Thle. Schwefelsäurehydrat zugesetzt; man lässt die Farbe einige Tage mit der Säure in Berührung und wäscht dann aus. Es scheint, dass hier die Menge des Eisenvitriols im Verhältniss zum Blutlaugensalz zu gering ist.

Der durch Eisenvitriol erhaltene, anfänglich bläulich weisse Niederschlag färbt sich auch an der Luft ohne Zusatz von Chlor oder Salpetersäure dunkelblau (s. Berlinerblau, basisches), und wenn ihm dann das Eisenoxyd durch Salzsäure entzogen wird, so bleibt reines Berlinerblau zurück; die so erhaltene Farbe soll aber nach einigen Angaben nicht so reich und intensiv sein, als wenn der Niederschlag vor Zutritt von Luft geschützt, alsbald durch Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure in eigentliches Berlinerblau umgewandelt wurde.

Man hat auch vorgeschlagen, aus dem ammoniakalischen Wasser der Steinkohlengasfabriken, welches Cyanammonium enthält, durch Behandeln mit Eisenoxyduloxydsalz und Salzsäure Berlinerblau darzustellen;

Digitized by Google

aus dem Destillat von 1000 Pfd. Steinkohlen soll 2 bis 3 Pfd. Berlinerblau erhalten werden. Anwendung dieser Vorschläge ist nicht bekannt.

Das auf eine oder andere Weise gefällte Berlinerblau wird durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser und Decantiren ausgewaschen, der Niederschlag dann auf Seihetücher gebracht, abgepresst, in längliche viereckige Stücke geschnitten, und dann zuerst an der Luft, später in einem geheizten Raume bei 75° bis gegen 80° C. getrocknet.

Das reine Berlinerblau, an der Luft getrocknet, ist mehr oder weniger dunkelblau, mässig hart, zwischen den Fingern ziemlich leicht zerreiblich, und lässt sich im Wasser zu einem unfühlbaren Pulver vertheilen. Die in höherer Temperatur getrocknete Farbe ist tief dunkelblau, fast schwarz, von muschligem Bruch, beim Reiben mit dem Nagel zeigt sie den kupferrothen Lüster und Glanz wie Indigo, sie ist hart, giebt beim Zerreiben ein dunkelblaues Pulver, das sich in Wasser nicht mehr gut vertheilt. Das Berlinerblau enthält, bei 30° bis 40° C. an der Luft getrocknet, etwa 25 bis 30 Proc. (etwa 20 Aeq.) Wasser; selbst bei 130° C. getrocknet, enthält es noch 20 Proc. (12 Aeq.) und bei 160° C. getrocknet etwa 16 Proc. (9 Aeq.) Wasser, welches erst bei stärkerer Hitze und unter Zerstörung der Verbindung entweicht.

Das Berlinerblau ist unlöslich in Wasser, in Alkohol, Aether, den fetten und ätherischen Oelen und in verdünnten Säuren; nur in verdünnter Oxalsäure und in neutralem weinsauren Ammoniak löst es sich mit schön blauer Farbe. Das frisch bereitete, noch feuchte Berlinerblau löst sich leichter als gewöhnliches; dieses letztere wird löslicher, wenn es zuerst zerrieben einige Tage mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure digerirt, dann abgewaschen und nun mit verdünnter Oxalsäure (auf 1 Thl. Berlinerblau $^1/_8$ bis $^1/_6$ Thl. Oxalsäure und 40 bis 50 Thl. Wasser) zusammengerieben wird; die so dargestellte schön blaue Lösung kann als blaue Dinte benutzt werden. Das Digeriren mit Salzsäure entzieht natürlich dem Berlinerblau etwa beigemengtes Zinkoxyd, Thonerde u. s. w., aber auch das reinste Berlinerblau wird durch diese Behandlung leichter löslich.

Das Berlinerblau und damit gefärbte Stoffe werden im Sonnenlicht unter Verlust von Cyan heller, etwas graulich, im Dunkeln wird die Farbe unter Aufnahme von Sauerstoff wieder dunkelblau (Chevreul). Beim Erhitzen über 250° C. wird es zersetzt; an der Luft erhitzt, verglimmt es leicht; stark getrocknet, lässt es sicht mit einem glühenden Körper entzünden und verglimmt unter Entwickelung von kohlensaurem Ammoniak zu Eisenoxyd (s. Berlinerbraun). Bei der trockenen Destillation giebt es Cyanammonium und hinterlässt einen schwarzen Rückstand, der Eisen, Kohle und Stickstoff enthält.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Berlinerblau in eine weisse kleisterartige Masse, welche mit Wasser behandelt wieder Berlinerblau giebt. Concentrirte Salzsäure entzieht Eisen als Eisenchlorid und bildet Ferrocyanwasserstoffsäure. Concentrirte Salpetersäure oxydirt die Bestandtheile der Verbindung; Chlorgas macht die in Wasser vertheilte Farbe grün.

Wird Berlinerblau in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bildet sich durch Reduction unter Schwefelabscheidung weisses Eisenferrocyanür; die gleiche Reduction erfolgt beim Digeriren mit metallischem Eisen oder Zink.

Digitized by Google

Wässerige Alkalien zersetzen das Berlinerblau leicht, besonders in der Wärme; es bildet sich unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat Ferrocyankalium; beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd bildet sich Cyanquecksilber, während Eisenoxyd und Eisencyanür zurückbleibt, welcher Rückstand beim Behandeln mit Salzsäure wieder eine blaue Farbe zeigt. Ammoniakflüssigkeit färbt es, ohne es zu zersetzen, mehr veilchenblau, unter Bildung von ammoniakalischem Eisenferrocyanid (s. d. Artikel 1ste Aufl. Bd. III, S. 79).

Unreines Berlinerblau, Mineralblau. Das gewöhnliche Berlinerblau enthält häufig Thonerdehydrat oder gebrannten und gemahlenen Thon, Zinkoxyd, Schwerspath, Kreide, Gyps, Stärkmehl und andere ungefärbte Stoffe beigemengt, Stoffe, welche theils zur Vermehrung der Masse zugesetzt sind, wesentlich aber um verschiedene lichtere Farbennuancen hervorzubringen. Das Gemenge von Thonerdehydrat mit Berlinerblau wird gewöhnlich durch gleichzeitige Fällung erhalten, indem man das Blutlaugensalz statt mit reinem Eisenvitriol mit einem Gemenge desselben mit Alaun fällt; die relative Menge des Alauns bedingt natürlich die Quantität der Thonerde im Niederschlage. Bei der Darstellung von Berlinerblau aus roher Blutlauge nach der älteren Methode hatte der Zusatz von Alaun aber auch den Zweck, durch Abstumpfung des in der Lauge enthaltenen kohlensauren Kali die Fällung von Eisenoxydoxydulhydrat zu verhindern; bei Anwendung von gewöhnlichem Blutlaugensalz bezweckt der Zusatz von Alaun nur einen Thonerde haltenden Niederschlag darzustellen. Das Thonerdehydrat kann aber auch zuerst für sich dargestellt und dann erst dem fertigen Berlinerblau zugemengt werden. In dieser Weise verfährt man immer bei Zusatz der unlöslichen Körper, wie Thon, Schwerspath, Zinkweiss, Kreide, Gyps, Stärkmehl u. a. Diese Körper werden entweder im gemahlenen Zustande dem frischgefällten Berlinerblau zugemengt, oder sie werden auf der Farbemühle möglichst gleichmässig damit gemischt. Die Quantität dieser Zusätze richtet sich nach der herzustellenden Nuance und nach Umständen; für manche Fälle ist es wünschenswerth, ein dichteres Blau zu haben, man setzt dann Schwerspath zu, für leichtere Sorten wird Stärkmehl u. s. w. verwendet.

Diese Beimengungen des Berlinerblau lassen sich nun leicht entdecken; reines Berlinerblau hinterlässt beim Verbrennen nur Eisenoxyd, gemengt mit einer Spur von Kalisalz; von unreinem Blau bleiben die genannten Mineralkörper dem rückständigen Eisenoxyd beigemengt und lassen sich dann hier leicht nachweisen. Um Thonerde nachzuweisen, kann man das Blau auch mit Natronlauge behandeln, das Filtrat mit Salzsäure sättigen und dann durch Ammoniak die Thonerde fällen; Schwefelammonium wird aus der von dem Thonerdehydrat abfiltrirten Flüssigkeit Schwefelzink fällen; Gyps und Schwerspath bleiben beim Glühen der mit Zucker gemengten Farbe im Rückstand als Metallsulfurete, bei Behandlung des letztern mit verdünnter Säure entwickelt sich Schwefelwasserstoff, während dann Kalk oder Baryt in Lösung gehen. Stärkmehl giebt beim Kochen mit Wasser eine mehr oder weniger kleisterartige Masse, und das Filtrat reagirt auf Jod; das mit Stärkmehl gemengte Blau bläht sich bei der Zersetzung durch Erhitzen zuerst auf, was das reine Blau nicht thut.

Diese Zusätze sind nicht als eigentliche Verfälschungen anzusehen, indem sie den wesentlichen Zweck haben, hellere Farbennuancen zu

Digitized by Google

liefern. Dagegen soll zuweilen Jodstärkmehl zugesetzt werden, was eher als eine Täuschung anzusehen ist; beim Kochen des Blau mit Wasser in einem Kolben entweicht dann Jod, was durch die Reaction auf mit Kleister bestrichenes Papier zu erkennen ist. Das Stärkmehl lässt sich gleichzeitig im Rückstande finden.

Die Güte des Berlinerblau soll nicht immer mit dem Gehalte an Eisenferrocyanid ($2\,Fe_2 . 3\,Cfy$) im Verhältniss stehen; man bestimmt daher die relative Güte mehrerer Farbenmuster am besten, indem man sie mit einem weissen Pulver, schwefelsauren Kalk oder gefällten trockenen schwefelsauren Baryt u. s. w. im Ueberschuss mengt, um zu sehen, welches Blau dadurch am meisten abnimmt. Die Menge von Eisenferrocyanid in einer blauen Farbe lässt sich bestimmen, indem man dieselbe mit verdünnter Natronlauge erhitzt, das Filtrat mit Eisenoxydsalz fällt, den Niederschlag mit Salzsäure auszieht, auswäscht und bei 100° C. trocknet.

Das Berlinerblau wird als Oelfarbe, namentlich als Wasserfarbe vielfach verwendet; als Oelfarbe wird es unmittelbar vor dem Gebrauch mit Oel abgerieben, weil es beim längeren Stehen damit schmierig wird. Das Berlinerblau wird als Wasserfarbe oft in der Zimmermalerei, wie zum Färben von Papiermasse, zum Bedrucken von Tapeten als Waschblau u. s. w. angewendet; hierbei ist zu beachten, dass es nicht mit freien Alkalien, mit Kalk oder mit alkalischen Substanzen, Seife u. dgl. in Berührung kommen darf, weil es sich sonst unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzt. Das in neuester Zeit so wohlfeile Ultramarin hat hier das Berlinerblau zum Theil verdrängt. Da es nicht schädlich auf den thierischen Organismus einwirkt, so wird das Berlinerblau auch zum Färben von Conditorwaaren, Spielsachen u. dgl. verwendet. Mit Gelb wie Chromgelb u. a. versetzt, giebt es eine grüne Farbe. Das Berlinerblau findet weiter noch in der Kattundruckerei wie beim Färben von Lein, Baumwolle, Seide und Wolle Anwendung. Nach der älteren Methode wird ein Gemenge von Berlinerblau mit Salzsäure oder saurem Zinnchlorid mit Gummi verdickt aufgedruckt. Haussmann kam, wie Persoz angiebt, gegen Ende des vorigen Jahrhunderts zuerst darauf, das Berlinerblau in den Geweben selbst zu bilden, indem er diese erst mit einer passenden Eisenbeize behandelt und darauf in eine lauwarme, mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Blutlaugensalz bringt; die Entdeckung dieses Verfahrens wird meistens Raymond zugeschrieben, und diese Farbe daher als *Bleu de Raymond* bezeichnet. Zur Herstellung des sogenannten Dampfblau wird eine verdickte, mit Weinsäure versetzte Lösung von gelbem Blutlaugensalz auf die Zeuge aufgedruckt, worauf sie der Einwirkung von erhitztem Dampf ausgesetzt werden; es bildet sich weinsaures Kali und anfangs Ferrocyanwasserstoff, der letztere zersetzt sich in der Hitze in entweichende Blausäure und zurückbleibendes weisses Cyaneisen, welches dann durch Oxydation an der Luft oder mit Chlorkalk, oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure sich dunkelblau färbt. Statt Weinsäure wird hierbei ein Gemenge von Weinsäure und Oxalsäure mit Alaun angewendet, oder auch Schwefelsäure, wobei Vorsicht erfordert wird, damit diese Säure bei der hohen Temperatur nicht die Gewebe angreift. Häufig wird das Ferrocyankalium hierbei mit Ferrocyanzinn gemengt, welches durch Fällen von Blutlaugensalz mit Zinnchlorür dargestellt wird. Statt des gelben Blut-

Digitized by Google

augensalzes wird beim Färben von Geweben oder Garnen auch vielach das rothe Blutlaugensalz in ähnlicher Weise verwendet. *Fe.*

Berlinerblau, basisches, ist eine Verbindung von Eisenerrocyanid (Berlinerblau) mit Eisenoxydhydrat genannt, welche, abgeehen vom Wassergehalt, die Zusammensetzung $2\ Fe_2 . Cfy_3 + Fe_2 O_3$ ıat. Diese Verbindung bildet sich durch Oxydation von Eisenferroyanür an der Luft; wird nämlich eine reine Eisenoxydulsalzlösung mit ;elöstem Blutlaugensalz gefällt, so enthält der bläulich weisse Niederchlag Ferrocyankalium und Eisenferrocyanür ($2\ Fe . Cfy$); beim Ausetzen an die Luft oxydirt sich das letztere:

$$3\ (2\ Fe . Cfy) + 3\ O = 2\ CFe_2 . 3\ Cfy + Fe_2 O_3.$$

Durch Auswaschen des blauen Niederschlages mit Wasser lässt ich nun das Ferrocyankalium entfernen; sobald dieses fortgenommen ıt, löst sich das basische Berlinerblau in Wasser zu einer dunkelblauen 'lüssigkeit, welche nach dem Eintrocknen unverändertes basisches erlinerblau zurücklässt. Dieses ist in reinem Wasser löslich, aber icht in Salz haltendem, und durch Zusatz von Salzen wie Blutlaugenılz, zu seiner Lösung trübt sich diese, und beim Stehen scheidet es sich ls Niederschlag ab, der in reinem Wasser aber wieder löslich ist; Veingeist fällt die wässerige Lösung nicht, und dadurch unterscheidet s sich vom sogenannten löslichen Berlinerblau. Säuren entziehen der asischen Verbindung Eisenoxyd und verwandeln es dadurch in geöhnliches Berlinerblau. Alkalien zersetzen es unter Abscheidung von isenoxydhydrat und Bildung von Blutlaugensalz. *Fe.*

Berlinerblau, lösliches. Wird gelöstes Eisenoxyd zu lutlaugensalzlösung gesetzt, so dass letzteres im Ueberschuss bleibt, enthält der Niederschlag neben mehreren Verbindungen auch eine oppelverbindung von Eisenferrocyanid mit Kaliumferrocyanid: $Fe . Cfy_3 + K_2 Cfy$, welche in reinem Wasser löslich ist, aber nicht Salz haltendem; durch Weingeist wird es aus der wässerigen Lösung abgeschieden (s. Ferrocyanmetall, 1ste Aufl., Bd. III, S. 78). s wird durch Alkalien unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzt ıd kann daher nicht als Waschblau verwendet werden, überhaupt cht, wo es mit freien Alkalien in Berührung kommt. *Fe.*

Berlinerblau, natürliches, wird wohl unpassendereise das erdige phosphorsaure Eisenoxyduloxydhydrat genannt (siehe laueisenerde).

Berlinerblausäure s. Cyanwasserstoff.

Berlinerbraun, *brun de Prusse, prussiam brown.* Unter diem Namen soll eine braune Farbe in den Handel kommen, welche ırch Glühen von Berlinerblau bei Luftzutritt erhalten wird, also aus senoxyd besteht; man erhält sie im Kleinen, wenn man einen eisernen öffel rothglühend macht und dann einige Stücke Berlinerblau in denlben bringt, es bildet sich schnell ein schuppiges Eisenoxyd.

Berlinergrün. Manches käufliche Berlinerblau bildet bei iner Anwendung zur Darstellung von Ferrocyankalium eine grünliche, cht krystallisirbare Mutterlauge, die nach dem Eintrocknen und Wierauflösen in Wasser ein grünes Pulver absetzt. Noch leichter bildet

sich diese grüne Verbindung bei Behandlung von Berlinerblau mit Barythydrat oder mit Ammoniak, ferner beim wiederholten Verdampfen einer Auflösung von Ferrocyanammonium, wo man bisweilen dunkelgrüne octaëdrische Krystalle erhält. Die Auflösung bildet mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau. Das abgeschiedene grüne Pulver wird durch Schwefelsäure oder Salzsäure wieder blau und verhält sich beim Erhitzen wie reines Berlinerblau, indem es einen Geruch nach brenzlichem Oel und kohlensaures Ammoniak ausgiebt. Die grüne kaliumhaltige lösliche Verbindung gab bei der Analyse dieselbe Quantität von Kali und Eisenoxyd, wie das gewöhnliche Blutlaugensalz, in welches sie auch durch starkes Erhitzen und Auflösen in Wasser wieder übergeführt werden kann (Berzelius).

Den Namen Berlinergrün hat auch das Kobaltferrocyanür erhalten, eine Verbindung, welche durch Fällen von Kobaltoxydulsalzen mit Ferrocyankalium dargestellt wird; der blassgrüne Niederschlag färbt sich aber bald röthlich grau, wird aber beim Erhitzen unter Verlust seines Wassers dunkelgrün. Eine ausgedehntere Anwendung hat diese Farbe nicht gefunden. *(J. L.) Fe.*

Berlinerroth wird auch zuweilen das Eisenoxyd (Pariserroth) genannt. Auch die Florentiner Lacke werden zuweilen als Berlinerroth bezeichnet.

Berlinerweiss als Syn. für Bleiweiss selten gebräuchlich.

Bernerde nannte Werner den erdigen Retinit, weil beim Verbrennen ein aromatisch bituminöser, an Bernstein erinnernder Geruch entwickelt wird, doch ist die Uebereinstimmung solcher sogenannter Bernerde mit erdigem Retinit nicht ausgemacht, da die chemische Beschaffenheit der Retinit genannten Massen überhaupt nicht dieselbe ist. *K.*

Bernstein, Agtstein, gelbe Ambra, Succinit, Börnstein, gelbes Erdharz, Succinum, Ambra flava, Electrum. *Succin, Amber.* Dieses fossile Harz findet sich in rundlichen oder stumpfeckigen Stücken meistens mit rauher Oberfläche in verschiedenen Gegenden, besonders an den Küsten der Ostsee, in Preussen, Pommern, Mecklenburg, Holstein, Dänemark, Kurland, Liefland u. s. w., seltener an der englischen Küste, an der seeländischen Küste, dann weiter in den Braunkohlenlagern Schlesiens; man hat Bernstein weiter bei Lobsann im Elsass gefunden, zu Auteuil bei Paris, in Kieslagern in der Nähe von London, in Grönland, Galizien, Nordamerika, Norwegen, Spanien, Sicilien, am Ural, in Kamschatka u. s. w. Die Hauptfundorte sind die preussische Ostseeküste von Memel bis Danzig, besonders zwischen Palmiken und Dirschkeim, sowie die Braunkohlenlager Schlesiens; meistens findet er sich in kleinen bis nussgrossen Stücken, man hat aber zuweilen Stücke bis zu 6 Pfund gefunden. Es wird angegeben, dass der Bernstein sich theils in aufgeschwemmtem Lande, theils in tertiären Braunkohlenlagern finde. Nach Göppert findet er sich immer im Diluvium, nach ihm vielleicht überall an secundärer Lagerstätte, nicht mehr am Orte, wo er sich bildete.

Der Bernstein wird theils beim Bergbau gewonnen, hauptsächlich aus dem Meere mit Netzen gefischt. Beim bergmännischen Betrieb findet man gewöhnlich unter einer Sandschicht ein Lehmlager, die

Digitized by Google

eide keinen Bernstein führen; unter dem Lehm stösst man auf Schichen fossilen Holzes, in deren Nähe der Bernstein vorkommt, oft in Beleitung von Schwefelkies und Alaunerzen, zuweilen auch mit Pflanzentücken zusammenhängend. Am Meeresstrand wird er besonders nach en Herbststürmen gesammelt, er findet sich dann oft in den Seetangen ingewickelt.

Es ist nicht zu bezweifeln, dass der Bernstein ein fossiles Harz st, von vorweltlichen Coniferen abstammend, welches im ursprünglichen Zustande vielleicht weich war, wofür oft die Form und die äusseen Eindrücke sprechen; man nimmt häufig an, dass er von *Pinites uccinifer*, einem zu den Coniferen gehörenden Baume abstamme. Nach Göppert [1]) stammt er von verschiedenen Pflanzen, nach ihm lieferten vielleicht alle Abietineen und Cupressineen, die in dem Bernsteinwalde ebten, dieses Harz, was ursprünglich vielleicht dem jetzigen Fichtenarz ähnlich, erst im Laufe der Zeit und mit den Holztheilen in Berührung seine Eigenschaften wesentlich veränderte, und dadurch zu Bernstein wurde. Göppert schliesst dies aus Versuchen, indem dicker Terpentin bei Gegenwart von Zweigen des Lerchenbaums ein Jahr ang in warmem Wasser bei 60° bis 80° C. digerirt an seiner Löslichkeit in Alkohol verloren hatte, und darin dem Bernstein ähnlich geworlen war.

Bischof hält es für möglich, dass der Bernstein vielleicht durch Zersetzung der Holzsubstanz selbst sich gebildet habe. Liebig spricht lie Vermuthung aus, dass er vielleicht durch einen langen Verwesungsprocess aus Wachs oder einem anderen ähnlichen Körper entstanden sei, da die Bernsteinsäure auch bei Oxydation von Wachs und Fett sich bildet.

Dass der Bernstein ursprünglich weich war, geht auch aus den vielen der Form nach wohl erhaltenen Einschlüssen, die darin gefunden wurden, hervor. Von Thieren hat man mehrere Gattungen von Spinnen (*Archaea paradoxa*) gefunden, von denen aber keine Species mehr lebend angetroffen wird. Nur ein einziges den jetzt lebenden ähnliches Insekt ist bis jetzt im Bernstein entdeckt worden, *Lepisma sacharinum*, welches aus Amerika stammt. Dagegen finden sich sehr zahlreiche Einschlüsse von Pflanzenresten, darunter namentlich von Kryptogamen: Schwämme, Algen, Lichenen, Laub- und Lebermoose und Farne. Von Monocotyledonen finden sich Gräser, von Dicotyledonen Cupressineen, Abietineen, Cupuliferen, Ericineen u. a. Im Ganzen zählt Göppert als zur Bernsteinflora gehörig aus dem Pflanzenreiche 24 Familien mit 64 Gattungen und 162 Arten auf. Viele dieser Pflanzen, namentlich Zellenpflanzen sind solche, die auch unserer jetzigen Erdperiode angehören und noch lebend angetroffen werden.

Neben diesen Einschlüssen fremder fester Körper hat man in neuester Zeit noch kleine Hohlräume im Bernstein bemerkt, die theilweise mit einer Flüssigkeit angefüllt sind, wobei sich das Harz am Rande der Bläschen wohl durch den Druck des eingeschlossenen Gases verdichtet zeigt. Die Flüssigkeit mag nicht immer dieselbe sein; der Inhalt eines solchen Bläschens war eine Flüssigkeit von Eiweissconsistenz, welche auf einer Glasplatte zu einer durchsichtigen gelben, in der Wärme orangeroth werdenden Substanz eintrocknete; stärker erhitzt

[1]) Bericht der Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1853. S. 449.

Digitized by Google

sich schwärzte und dann verschwand. Aus einigen anderen Bläschen entwickelte die Flüssigkeit schon beim gelinden Erwärmen Gasbläschen (Brewster[1]). Die geringe Menge hindert hier natürlich sehr die genaue Untersuchung.

Der Bernstein findet sich in stumpfeckigen Stücken oder in Körnern von sehr verschiedener Form und Grösse, er ist hart und spröde, von vollkommen muschligem Bruch, von Wachsglanz mehr oder weniger glänzend, er ist halb durchsichtig, zuweilen kaum durchscheinend bis undurchsichtig, milchweiss, meistens gelb, honiggelb bis gelbbraun oder röthlichbraun; der griechische Name ἤλεκτρον wurde ihm nach seiner Farbe gegeben; zuweilen ist er buntgefleckt oder geflammt; er giebt einen gelblichweissen Strich, hat ein specif. Gewicht von 1,0 bis 1,1. Er wird beim Reiben mit Wollenzeug stark negativ elektrisch, eine Eigenschaft, die schon den Griechen bekannt war, und die machte, dass die Ursache der Erscheinung nach dem Namen des Bernsteins später als Elektricität bezeichnet ward.

Der Bernstein löst sich nicht in Wasser, kochender Alkohol färbt sich gelb, indem er neben Bernsteinsäure etwas weiches gelbes Harz löst. Auch flüchtige und fette Oele lösen nur wenig von Bernstein auf. In kochendem Leinöl wird er weicher, biegsam, und wenn er vorher wolkig und trübe war, oft durchscheinend und halbdurchsichtig.

Das Verhalten gegen Lösungsmittel zeigt, dass der Bernstein kein einfacher Körper, sondern ein Gemenge verschiedener Substanzen ist. Nach Berzelius enthält der Bernstein flüchtiges Oel, Bernsteinsäure, zwei in Alkohol und Aether lösliche Harze, und (etwa 85 bis 90 Proc.) eines in den gewöhnlichen Lösungsmittel unlöslichen eigenthümlichen Körpers, als Bernsteinbitumen oder Succinin bezeichnet. Der rohe Bernstein, in reinen Stücken, giebt bei der Elementaranalyse Resultate, nach welchen sich das Verhältniss der Elemente $C_{10}\,H_8\,O$ berechnet; dieselbe Zusammensetzung hat merkwürdigerweise das in Aether lösliche Harz des Bernsteins, wenn alles flüchtige Oel entfernt ist, und auch das unlösliche Bernsteinbitumen für sich allein (Schrötter und Forchhammer[2]). Danach haben diese Stoffe dieselbe procentische Zusammensetzung wie der gewöhnliche Laurineen-Campher und wie die Harzsäuren: Pininsäure, Sylvinsäure und Copaivasäure. Bei der Gleichheit in der Zusammensetzung ist es doppelt beachtungswerth, dass bei verschiedenen Zersetzungen des Bernsteins sich Campher bildet. Die Bestandtheile des Bernsteins die löslichen Harze und das Bitumen sind im getrennten reinen Zustande wenig bekannt.

Das beim Behandeln des Bernsteins mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln zurückbleibende Bernsteinbitumen schmilzt beim Erhitzen an der Luft unter Verbreitung eines Geruchs nach verbranntem Fett; beim Erhitzen in einer Retorte destillirt zuerst ein nach Wachsöl, später ein nach Bernsteinöl riechendes gelbes flüchtiges Oel über, während der Rückstand zu einer dunkelbraunen durchsichtigen Masse zusammenschmilzt, welche spröde wie Colophonium und im hohen Grade elektrisch ist; ein kleiner Theil dieses Rückstandes löst sich in Alkohol, eine grössere Menge in Aether, flüchtigen oder fetten Oelen. Wenn die Masse nicht vollständig geschmolzen war, so lassen die fetten Oele eine weiche elastische Masse ungelöst zurück. Das Bernsteinbitumen

[1]) Philos. Mag. [4] T. V, p. 253. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXIX, S. 64.

Digitized by Google

giebt bei der trockenen Destillation keine Bernsteinsäure; das in Aether lösliche Harz giebt aber reichlich Säure, etwa eben so viel als es mit dem Bitumen gemengt, also als eine entsprechende Menge Bernstein gegeben haben würde.

Mit Kalihydrat geschmolzen, wird das Bernsteinbitumen zersetzt, es bildet sich ein flüchtiges brenzliches Oel, und eine feste in Wasser mit brauner Farbe lösliche Masse. Wenn das Bernsteinbitumen frei von löslichen Substanzen war, enthielt die geschmolzene Masse keine Bernsteinsäure, die wässerige alkalische Lösung giebt auf Zusatz von Säuren einen schleimigen Niederschlag, der bei höherer Temperatur geschmolzen ein dunkelgelbes, hartes, durchscheinendes Harz giebt, welches sich wenig in Alkohol, etwas mehr in Aether, aber vollständig in flüchtigen Oelen löst. Eine nähere Untersuchung des Bitumens und namentlich der löslichen Harze fehlt.

Der gepulverte Bernstein soll sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte mit brauner Farbe lösen; auf Zusatz von Wasser entsteht ein Niederschlag, der chemisch gebundene Schwefelsäure enthält (Unverdorben).

Salzsäure soll aus dem Bernstein neben Bernsteinsäure eine der Honigsteinsäure ähnliche Säure ausziehen (Hünefeldt [1]).

Salpetersäure zersetzt den Bernstein. Wenn man Bernstein in kleinen Stücken in einer Retorte mit Salpetersäure erhitzt, so schmilzt er zuerst zu einem gelben, zähen, in der Kälte spröden Harz; bei längerem Kochen löst sich dieses Harz vollkommen auf, und wird die Lösung dann noch einige Mal mit Salpetersäure eingekocht, so erhält man beim Eindampfen Krystalle, von welchen aus der Mutterlauge durch wiederholtes Kochen mit Salpetersäure noch mehr gewonnen werden kann; diese Krystalle sind Bernsteinsäure. Man erhält auf diese Weise aus 12 Loth Bernstein 1 Loth vollkommen reiner Säure, was weit mehr ist, als nach irgend einer anderen Methode erhalten wird (Döpping [2]). Doch ist dieses Verfahren wegen des Verbrauchs an Salpetersäure zur vortheilhaften Darstellung von Bernsteinsäure zu kostspielig.

Wird das Kochen des Bernsteins mit Salpetersäure in einer Retorte vorgenommen, so wird aus dem sauren Destillat durch Neutralisiren mit Alkali, Schütteln der Flüssigkeit mit Aether, und Verdampfen der ätherischen Lösung eine weisse Substanz erhalten, welche alle physikalischen Eigenschaften des Camphers hat.

Beim Erhitzen schmilzt der Bernstein bei 280° bis 290° C. vollständig, aber unter Zersetzung; an der Luft erhitzt verbrennt er mit eigenthümlichem angenehmen Geruch. Bei der trockenen Destillation bilden sich flüchtige Producte, Wasser, Bernsteinsäure, Bernsteinöl und ein wachsähnlicher Körper der Bernsteincampher, während je nach der Temperatur der Rückstand ein mehr oder weniger geschmolzenes, in seinen Eigenschaften vom Bernstein durchaus verschiedenes Harz, oder auch bei zu starkem Erhitzen eine kohlige Masse enthält. Es lassen sich hier beim allmäligen Erhitzen des Harzes drei Perioden unterscheiden. Zuerst bläht der Bernstein sich auf, es bildet sich Bernsteinsäure, Wasser und ein flüchtiges Oel, dessen Farbe und Dickflüssigkeit

[1]) Schweigger's Jahrb. f. Chemie u. Phys. Bd. IX. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 350.

Digitized by Google

zunimmt in dem Masse wie die Hitze steigt, bis der Bernstein geschmolzen ist; der geschmolzene Rückstand ist das sogenannte Bernsteincolophonium. Durch weiteres Erhitzen des geschmolzenen Harzes kommt dieses ins Sieden und zersetzt sich unter Bildung von Brandöl und Zurücklassung einer aufgeschwollenen Masse. Wird diese endlich bis zum Glühendwerden des Gefässes erhitzt, so verdampft eine flüchtige gelbe wachsartige Substanz, der Bernsteincampher (s. d. Art.), und es bleibt Kohle zurück.

Die trockene Destillation des Bernsteins wird theils in Apotheken zur Gewinnung der Bernsteinsäure, theils in Fabriken zur Gewinnung des Bernsteincolophons (s. d.) als Hauptproduct vorgenommen. In den Apotheken, wo die Gewinnung der Säure Hauptzweck ist, wird die Destillation meistens in grossen gläsernen Retorten vorgenommen; diese werden bis zu $^3/_4$ mit Bernstein gefüllt und dann im Sandbade nach angelegter Vorlage (die aber nicht luftdicht schliessen darf, wenn man nicht sonst eine Oeffnung angebracht hat, da sich fortwährend Gas entwickelt), bei allmälig verstärktem Feuer erhitzt, bis zum Schmelzen des Inhalts; man unterhält eine mässige gleichförmig starke Hitze bis der Bernstein nicht mehr schäumt, sondern ruhig mit einer spiegelnden Fläche fliesst. In der Vorlage findet sich Wasser, Essigsäure, Oel und Bernsteinsäure; von 1000 Thln. Bernstein werden auf diese Weise im günstigsten Falle etwa 46 Thle. Bernsteinsäure erhalten. Doch giebt der Bernstein nicht immer gleiche Mengen Säure. Man hat nun bemerkt, dass der Bernstein, zuerst mit Schwefelsäure gemengt, bei der trockenen Destillation mehr Bernsteinsäure giebt als ohne diesen Zusatz. Es wird 1 Pfund Bernstein mit 1 bis 2 Loth Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen oder doppelten Gewicht Wasser gemengt ist, besprengt, dann auf einem eisernen Blech geröstet, bis die Masse kaffeebraun ist, und darauf in einer Retorte destillirt. Man soll von 1000 Theilen Bernstein 25 bis 50, zuweilen selbst 60 Thle. Bernsteinsäure erhalten; ausserdem werden etwa 200 bis 280 Thle. Bernsteinöl und 550 bis 650 Thle. Bernsteincolophonium (s. d.) erhalten.

Wie die Schwefelsäure hier wirkt, wodurch sie die Production vermehrt, ob sie die Bernsteinsäure aus einer Verbindung abscheidet, oder ob sie oxydirend ähnlich wie Salpetersäure wirkt, oder überhaupt durch Zersetzung eines anderen Körpers erst Bernsteinsäure bildet, ist nicht nachgewiesen.

Wird Bernsteinpulver mit Kalilauge gekocht und die Flüssigkeit in einem Kolben nach dem Eintrocknen erhitzt, so erhält man ein weisses, dem Campher ähnliches Sublimat.

Der Bernstein war schon im höchsten Alterthum bekannt und geschätzt; die grösseren und besonders die klaren Stücken werden zu Luxusgegenständen verarbeitet, indem sie abgedreht werden; kleinere Stücke und Abfälle dienen zur Darstellung von Bernsteinsäure und Bernsteincolophon (Firniss), theils auch zu Räucherpulvern. *Fe.*

Bernsteinbitumen. Der in Alkohol, Aether, den fetten und flüchtigen Oelen nicht lösliche Bestandtheil des Bernsteins (s. d. S. 974).

Bernsteincampher, Krystallisirtes Brandharz, flüchtiges Bernsteinharz. Wenn der Bernstein bei zuletzt bis zur vollständigen Verkohlung steigender Hitze destillirt wird, so geht, wenn keine

Digitized by Google

Säure mehr kommt, ganz am Ende der Operation ein gelber wachsähnlicher Körper über, ein Zersetzungsproduct des Bernsteincolophoniums, der von Vogel zuerst bemerkt, später von Walter und Pelletier[1]) untersucht ist. Von dem anhängenden Oel durch Auspressen und Abwaschen befreit, bildet dieser Bernsteincampher glimmerähnliche, wachsartige Blättchen, welche geruch- und geschmacklos sind, bei 85° bis 86° C. schmelzen, und gegen 300° C. sieden; er löst sich in flüchtigen Oelen, Salpetersäure verwandelt ihn in eine harzartige Substanz, und beim Erkalten der Säure scheidet sich eine körnige Substanz ab.

Dieser Körper, jedenfalls ein Gemenge verschiedenartiger Substanzen, ist mit abweichenden Resultaten von Robiquet und Colin, von Drapiez, am genauesten von Walter und Pelletier untersucht. Durch lange fortgesetztes Auskochen mit Wasser wird eine ölige Substanz abgeschieden; Aether löst ein braunes weiches Harz auf, und lässt hierbei einen gelben glimmerartigen Körper zurück, von dem etwa $^9/_{10}$ sich in absolutem Alkohol lösen. Walter und Pelletier haben durch wiederholte Behandlung des Bernsteincamphers mit Alkohol und Aether daraus zwei verschiedene Körper dargestellt. Eine gelbe, wenig krystallinische Substanz, welche in 100 Thln. 93,1 Kohlenstoff und 5,8 Wasserstoff gab, ist selbst in kochendem Alkohol und Aether ganz unlöslich, sie schmilzt bei 240° C. und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Concentrirte Schwefelsäure löst die Masse in der Wärme mit blauer etwas grünlicher Farbe, heisse Salpetersäure verwandelt sie in ein rothgelbes Harz. Nach Zusammensetzung und Eigenschaften scheint diese Substanz mit Laurent's aus Steinkohlentheer dargestelltem Chrysen (s. d.) identisch zu sein.

Der grössere Theil des Bernsteincamphers ist eine weisse krystallinische, farb- und geruchlose Masse, in 100 Thln. 94,3 Kohlenstoff und 5,6 Wasserstoff enthaltend; sie ist in Aether etwas löslicher als die vorige Substanz, löst sich in Alkohol in fetten und flüchtigen Oelen, schmilzt bei 160° C., und destillirt in eine Retorte über bei 300° C., unter Zurücklassung von wenig Kohle. Schwefelsäure löst diesen Körper mit blauer Farbe, zerstört ihn aber bald unter Verkohlung; heisse Salpetersäure verwandelt ihn in eine gelbe harzartige Masse. Nach Zusammensetzung und Eigenschaften halten Walter und Pelletier diese weisse Substanz für Idrialin (s. d.). *Fe.*

Bernsteincolophonium, Colophonium succini, ist das Product der trockenen Destillation des Bernsteins bei nicht zu starker Erhitzung, welches als ein glänzendes gleichmässig geschmolzenes Harz zurückbleibt. Zur Darstellung des Bernsteincolophons in etwas grösserem Massstabe nimmt man die Destillation auch in Retorten vor, um die Bernsteinsäure als werthvolles Nebenproduct zugleich zu gewinnen, nur wendet man hier statt gläserner Retorten, Gefässe von Kupfer oder Eisen an, welche mit einem gläsernen oder metallenen Helm versehen sind und mit passendem Kühlrohr in Verbindung stehen. Die mit Bernstein bis zu $^3/_4$ gefüllten Apparate werden bis zum ruhigen Fliessen des Bernsteins erhitzt. Man hat auch kupferne Cylinder mit durchlöchertem Boden angewandt, unter welchem ein in eine weite Röhre ausgehender Trichter angebracht ist; der mit dem Harz beschickte Cy-

[1]) Annal. de chim. et de phys. (3) T. IX, p. 89.

Digitized by Google

linder wird in einen Windofen, dessen Rost und Boden eine Oeffnung haben die Röhre durchzulassen, die in ein Gefäss mit Wasser taucht, gebracht, mit einem Helm versehen, eine unlutirte Vorlage angelegt und dann erhitzt. Der Bernstein fliesst in dem Maasse als er schmilzt aus der Röhre in das Wasser, während Oel und Bernsteinsäure sublimiren.

Das durch Destillation des Bernsteins erhaltene *Colophonium succini* ist eine schwarze, glänzende, harzartige Masse, es dient zur Darstellung des sogenannten Bernsteinfirnisses oder Bernsteinlacks, einer Lösung des Harzes in Terpentinöl mit Zusatz von 1 Thl. Leinölfirniss auf 3 Thln. Colophon. Der bei der Destillation von Bernstein mit Schwefelsäure bleibende Rückstand muss zuerst mit Soda haltendem Wasser vollständig ausgewaschen werden, wonach er so gut anwendbar ist, wie ohne Säurezusatz dargestelltes Bernsteincolophon. Gewöhnlich wird der Bernsteinfirniss in der Weise dargestellt, dass man nach dem Schmelzen des Bernsteins das flüssige Colophon etwas abkühlen lässt, und dann das zum Sieden erhitzte Leinöl zusetzt, und zuletzt der flüssigen Masse in kleinen Portionen Terpentinöl zugiesst. Das Colophon löst sich hier, wenn es vollkommen geschmolzen, aber nicht zu stark erhitzt war, ohne allen Rückstand. Wenn der Bernstein in einem kupfernen Cylinder mit unten abgehendem Rohr geschmolzen wird, so kann man das abfliessende Colophon statt in Wasser, sogleich in die nöthige Menge Leinöl fliessen lassen, und dann nach dem Abkühlen das Terpentinöl zusetzen. Der Bernsteinfirniss dient zum Lackiren von Leder, Holz, Blech u. s. w.; soll er als Anstrich dienen, und nicht abgeschliffen werden, so löst man das Bernsteincolophon allein in Terpentinöl ohne Zusatz von Leinöl. *Fe.*

Bernsteineupion nennt Elsner ein durch Einwirkung von Schwefelsäure rectificirtes Bernsteinöl erhaltenes, ziemlich geruchloses und sehr leichtes Oel (s. Bernsteinöl).

Bernsteinfirniss s. Bernsteincolophonium.

Bernsteinöl, *Oleum succini aethereum.* Product der trockenen Destillation von Bernstein. Das rohe Oel wird durch Erhitzen des Bernsteins bis zum Schmelzen erhalten, es destillirt hier mit den anderen flüchtigen Producten über und sammelt sich als ölige Schicht auf dem wässerigen Destillat, hat eine dunkelbraune, ins Grünliche ziehende Farbe, einen sehr penetranten unangenehmen, lange haftenden Geruch, und ist leichter als Wasser. Nach der Rectification über Holzkohle ist es blassgelb, fast wasserhell, dünnflüssig, riecht noch durchdringend, aber etwas weniger unangenehm als das rohe Oel, es hat einen scharfen, brenzlich ätherischen Geschmack; nach van Hees hat es ein specif. Gewicht von 0,91 bis 0,93 bei 20° C., nach Marsson von 0,88 bei 15° C. Das Oel reagirt sauer, an der Luft färbt es sich braun und wird wieder dickflüssig. Vom Terpentinöl, das ihm etwa beigemischt sein könnte, unterscheidet das rectificirte Bernsteinöl sich dadurch, dass es weder mit Wasser noch mit Salzsäure eine krystallinische Verbindung giebt. Das rohe Oel, aus Bernstein ohne Zusatz von Schwefelsäure dargestellt, enthält flüchtige Fettsäuren, Buttersäure, Essigsäure, Propionsäure, vielleicht auch Valerian- und Capronsäure (Marsson).

Das Bernsteinöl ist keine einfache Substanz, sondern ein Gemenge

Digitized by Google

verschiedener hauptsächlich sauerstofffreier Oele. Nach Pelletier und Walter[1]) enthält es zwei verschiedene Brenzöle; beide Oele bilden sich bei Zersetzung des Bernsteins bei höchstens bis zu dunkeler Rothglühhitze steigender Temperatur, sie sind sauerstofffrei und enthalten (wie das Terpentinöl) 5 Aeq. Kohlenstoff auf 4 Aeq. Wasserstoff. Das flüchtige Oel, welches sich bei weniger hoher Temperatur bildet, fängt bei 110°C. an zu sieden, der Siedepunkt steigt bei der Rectification aber, während der Rückstand sich immer mehr verdickt, fortwährend, bis über 260° C., und auch bei wiederholter Rectification erhält man keinen constanten Siedepunkt; concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Oel unter lebhafter Wärmeentwickelung schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich ein leichtes, schön blau gefärbtes, nach der Rectification farbloses Oel abscheidet, während die Säure sich harzartig verdickt. Bei einer zweiten Behandlung mit Schwefelsäure verhält das Oel sich ähnlich wie das erste Mal, die Einwirkung ist aber schwächer; bei wiederholter Behandlung damit wird endlich ein farbloses dünnflüssiges Oel erhalten, welches durch Schwefelsäure nicht mehr blau gefärbt wird. Mit Salzsäuregas behandelt, färbt das Oel sich blau, und nimmt den Geruch des Cajeputöls an, es bildet sich aber kein krystallinisches Product; nach dem Waschen mit Wasser ist es nicht mehr blau, sondern gelblich. Mit Chlorgas behandelt, färbt das Oel sich zuerst blau, die Farbe verschwindet aber schnell bei weiterer Einwirkung von Chlor, und es bildet sich ein gelbliches dickflüssiges Oel.

Das zweite weniger flüchtige Brenzöl bildet sich bei anfangender dunkler Rothglühhitze, es fängt bei 100° C. an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber bald über 300° C., wobei eine salbenartige Masse zurückbleibt. Auch bei öfterer wiederholter fractionirter Rectification wird kein Product von constantem Siedepunkt erhalten. Es färbt sich durch Schwefelsäure roth, bei wiederholter Behandlung damit bildet sich ein ähnliches Product wie aus dem flüchtigeren Oel. Durch Salzsäuregas wird es bei längerer Einwirkung gelblich und nimmt einen bitumösen Geruch an. Bei Einwirkung von Chlor wird es, ohne zuerst blau zu werden, in ein dickflüssiges Oel verwandelt, wie das flüchtigere Oel.

Marsson[2]) erhielt beim Rectificiren von mit Aetzkalk geschütteltem rectificirten Bernsteinöl einen farblosen neutralen Kohlenwasserstoff von 0,80 specif. Gewicht.

Döpping[3]) behandelt das rectificirte Bernsteinöl, um es zu reinigen, nach einander mit Kalilauge (welches einen Körper vom Geruch des Kreosots aufnimmt) und mit verdünnter Schwefelsäure; dann mittelst Kalihydrat und Chlorcalcium oder gebranntem Kalk getrocknet, fängt es beim Erhitzen bei 140° C. an zu sieden, der Siedpunkt steigt aber schnell auf 170° bis 190° C., wobei der Rückstand sich dunkel färbt und dickflüssig wird. Wird das Destillat nochmals rectificirt, so treten dieselben Erscheinungen von Neuem ein, es bleibt wieder ein dicker, dunkel gefärbter Rückstand. Das Destillat ist ein farbloses neutrales Oel, von der Zusammensetzung des Terpentinöls (5 C auf 4 H), von 0,99 specif. Gewicht bei 10° C.; es löst sich in Aether, weniger leicht in Weingeist, an der Luft hält es sich lange Zeit unverändert; Kalium verändert sich nicht

[1]) Annal. d. chim. et de phys. [3.] T. IX, p. 99; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 346. — [2]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXII, S. 1. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LIV, S. 239.

Digitized by Google

darin, es löst Kautschuk, aber nicht Bernstein; Schwefel, in der Wärme in dem Oel sich reichlich lösend, krystallisirt beim Erkalten, mit Salzsäure giebt es keine Verbindung, durch Salpetersäure wird es in den sogenannten künstlichen Moschus verwandelt.

Das Bernsteinöl wird durch Salpetersäure unter, selbst bis zur Entzündung steigender Erhitzung zersetzt. Wird 1 Thl. rectificirtes Oel vorsichtig mit 3 Thln. mässig rauchender Salpetersäure gemischt, so verwandelt das Oel sich, wie Marggraf zuerst beobachtete, unter Erhitzung und Aufblähen in ein orangegelbes oder rothbraunes weiches und zähes stickstoffhaltendes Harz, welches einen eigenthümlichen moschusartigen Geruch hat, und daher den Namen des künstlichen Moschus oder Bisams erhielt, mit Wasser ausgewaschen, schmeckt es brennend und bitter aromatisch, es löst sich leicht in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen; eine Lösung in 8 Thln. Weingeist war früher officinell als künstliche Moschustinctur, *Tinctura Moschi artificialis*. Die alkoholische Lösung des Harzes wird durch essigsaures Bleioxyd gefällt, der gelblich braune Niederschlag hat die Zusammensetzung $PbO . C_{15}H_8NO_7$ (Elsner [1]).

Beim Vermischen von gewöhnlichem rectificirten Oel mit 16 bis 20 Volumen Schwefelsäure wird es roth und zähe; beim ruhigen Stehen bildet sich eine dickflüssige braune Masse, auf der ein schwach gelblich gefärbtes Oel schwimmt. Dieses letztere zeigt nicht mehr den penetranten Geruch des gewöhnlichen Bernsteinöls, es riecht eigenthümlich, nicht gerade unangenehm. Mit Wasser geschüttelt, scheidet sich von der milchigen Flüssigkeit ein klares Oel ab, welches über Chlorcalcium oder über Kali und Kalk getrocknet, anfängt bei 190° C. zu sieden, der Siedepunkt steigt aber schnell, während der Rückstand sich färbt. Das vorsichtig destillirte Oel hat ein specif. Gewicht von 0,645 es riecht nicht mehr unangenehm, daher Elsner es Bernsteineupion nennt. Uebrigens sind die bei verschiedener Temperatur, zwischen 200° bis 220° C., aufgefangenen Destillate unter einander in Geruch und Consistenz, Lichtbrechung, specifischem Gewicht und anderen physikalischen Eigenschaften sehr abweichend, die Zusammensetzung der verschiedenen Destillate ist aber immer wieder dieselbe wie die des Terpentinöls.

Die Annahme von Elsner, dass das *Ol. succini rectificatum*, wie besonders das durch Einwirkung von Schwefelsäure daraus abgeschiedene Oel, einige Procent Sauerstoff enthalte, scheint auf einem Verlust bei der Elementaranalyse zu beruhen.

Die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Bernsteinöl entstandene schwarzbraune Masse, mit Wasser gewaschen und destillirt, giebt etwas Wasser und ein darauf schwimmendes Oel, welches (nach Döpping's Angabe) Schwefel enthält, aber nicht näher untersucht ist.

Der Bernsteinöl wird wohl innerlich als Oelzucker oder in Weingeist oder Aether gelöst gegeben; es ist in der ungereinigten Bernsteinsäure und daher in dem damit dargestellten *Liq. ammonii succin.* enthalten und macht einen Bestandtheil der *Aqua Luciae* (*Eau de Luce*), einem milchigen Gemenge von 1 Thl. rectificirten Bernsteinöl mit 24 Thln. Alkohol und 96 Thln. Salmiakgeist. *Fe.*

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. XXVI, S. 97.

Digitized by Google

Bernsteinsäure. Bernsteinsalz, flüchtiges. Succinylsäure. Succinsäure. *Acidum succinicum*, *Sal succini.* Eine starke organische Säure; ihre empirische Zusammensetzung drückt am einfachsten die Formel $C_4 H_3 O_4$ aus; sie wurde früher als ein einbasisches Säurehydrat $HO . C_4 H_2 O_3$ angesehen, jetzt betrachtet man sie allgemein als eine zweibasische Säure $2 HO . C_8 H_4 O_6$ (s. Bernsteinsaure Salze); sie gehört dann in die homologe Reihe der Säurehydrate $C_n H_{n-2} O_8$, eine Reihe, deren unterstes Glied die Oxalsäure $C_4 H_2 O_8$ ist, in welcher Reihe die Brenzweinsäure, Korksäure und Brenzölsäure, vielleicht auch die Lipinsäure, Adipinsäure und Pimelinsäure gehören. Das flüchtige Bernsteinsalz, welches bei der trockenen Destillation des Bernsteinharzes entsteht, erwähnt schon Agricola (1550); es ward später schon von Lemery (1675) als eine Säure erkannt. (Kopp, Geschichte der Chemie). Berzelius [1]) gab zuerst die Zusammensetzung der Säure, deren Verhalten später von d'Arcet [2]) näher untersucht wurde. Früher war diese Säure nur durch Destillation des Bernsteinharzes dargestellt, und zwar wird sie nur aus dem löslichen Theil des Harzes erhalten (s. Bernstein); man nimmt gewöhnlich an, dass sie hier fertig gebildet sei, also Educt und nicht Product sei; nach Gehlen und Funcke's [3]) Versuchen soll schon beim Auskochen von feingepulvertem Bernstein mit Wasser oder Alkohol die Säure erhalten werden; nach Döpping wird jedenfalls aber eine grössere Ausbeute an Säure bei Behandlung des Harzes mit Salpetersäure erhalten, ob hiebei als Educt oder zum Theil auch Product, ist nicht wohl zu ermitteln. Man hat später dann gefunden, dass Bernsteinsäure auch sonst sich bilden könne; so wurde in altem Römisch-Kümmelöl (*Oleum cumini*) eine leicht lösliche sublimirbare Säure von Chevallier gefunden, er hielt sie für Bernsteinsäure; nach Unverdorben soll sie auch in dem Harz einiger Coniferen enthalten sein, und Lecanu und Serbat [4]) wollen sie durch Destillation von Terpentinharz, auch durch trockene Destillation von Ambra erhalten haben. Reich will sie in allen fossilen Hölzern, Coniferenzapfen u. dgl. des Samlandes nachgewiesen haben. Später ist die Säure dann auch in lebenden Pflanzen gefunden, so neben Aepfel- und Citronsäure in den Latticharten *Lactuca sativa* und *Lactuca virosa* (Koehncke [5]); die im Wermuth an Kali gebundene Säure (Braconnot's Wermuthsäure) ist, nach Zwenger [6]), Bernsteinsäure; während Luck [7]) sie davon verschieden fand. Heintz [8]) hat sie im menschlichen Körper gefunden, in der Hyatidenflüssigkeit, und in der Flüssigkeit der Echinococcenbälge; Gorup-Besanez [9]) hat sie in der Thymusdrüse des Kalbes, in der Milzdrüse und Schilddrüse der Ochsen nachgewiesen, während sie in Leber, Nieren und Lunge nicht gefunden werden konnte. Boedecker fand in der durch Punction aus einer Lebercyste entleerten Flüssigkeit 1,08 bernsteinsaures Natron- und Kalksalz. Sehr merkwürdig ist jedenfalls das Vorkommen von Spuren Bernsteinsäure nebst anderen organischen Säuren im Marienbader Mineralmoore (C. G. Lehmann [10]).

---

[1]) Annal. de chim. T. XCIV, p. 187. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVIII, p. 282. — [3]) Archiv d. Pharm. von Brandes, Bd. VII, S. 181. — [4]) Annal. de chim. et de phys [2.] T. XXI, p. 328. — [5]) Archiv d. Pharm. Bd. XXXIX, S. 153. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 122. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 112. — [8]) Pogg. Annal. Bd. LXXX, S. 114. — [9]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 1. — [10]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 457.

Digitized by Google

In neuerer Zeit hat man nun auch sehr vielfache Bildungsweisen der Bernsteinsäure beobachtet. Sie entsteht sehr häufig als Oxydationsproduct neben der homologen Korksäure bei Einwirkung kochender Salpetersäure, so aus Stearin- und Margarinsäure (Bromeis [1]), aus Wallrath [2]) (Radcliff), gewöhnlichem Wachs (Ronalds [3]) und japanischem Wachs (Stahmer [4]), aus Buttersäure [5]) (Dessaignes), aus Caprylalkohol (Bouis [6]), aus Fettsäure oder Brenzölsäure (Carlet, Arppe [7]). Die von Laurent durch Oxydation von Oelsäure, Stearin- und Margarinsäure mit Salpetersäure erhaltene Lipinsäure (s. 1ste Aufl. Bd. IV, S. 926) hält Arppe auch für unreine Bernsteinsäure, wofür viele Eigenschaften sprechen. Bei der vollständigen Oxydation des Santonins durch Salpetersäure bildet sich wahrscheinlich auch Bernsteinsäure (Heldt [8]). Es ist früher schon angegeben worden, dass wenn Honig mit gewöhnlichem Brod und Johannisbrod, Essig, Branntwein und Wasser in die saure Gährung versetzt, die erhaltene Flüssigkeit mit Kalk neutralisirt und das Kalksalz dann mit $^1/_{24}$ Manganhyperoxyd, $^2/_3$ Schwefelsäure und $^4/_3$ Wasser destillirt werde, am Ende der Operation Bernsteinsäure sublimire (Beissenhirz [9]). Neuere Bestätigungen dieser Angabe liegen nicht vor, doch ist hier die Bildung der Bernsteinsäure nicht unmöglich, entweder als Oxydationsproduct der Essigsäure, oder wahrscheinlicher der aus der *Siliqua dulcis* erhaltenen Buttersäure. Auch die schwarze kohlige Masse, welche bei der Destillation von Aether aus Alkohol und Schwefelsäure zurückbleibt, soll bei dem Erhitzen ein Sublimat von Bernsteinsäure geben (Vorwerk).

Endlich hat man in neuester Zeit vielfache Beobachtungen über die Bildung der Bernsteinsäure bei der Gährung der verschiedenartigsten organischen Stoffe gemacht. Piria [10]) fand zuerst, dass unreines Asparagin in Lösung schnell gähre, und dabei unter Aufnahme von Wasser in bernsteinsaures Ammoniak übergehe. Dessaignes [11]) hat durch eine Reihe ausgezeichneter Versuche dargethan, dass viele andere Substanzen bei der Gährung unter gewissen Umständen in Bernsteinsäure übergehen, Fumarsäure, Maleinsäure, Aconitsäure (sowohl die aus Equisetum abgeschiedene, wie die aus Citronensäure dargestellte), Aepfelsäure, Asparaginsäure für sich oder an eine Base gebunden, geben nach Zusatz von kohlensaurem Kalk, durch faulen Käse bei 25° bis 40°C. in Gährung versetzt, bernsteinsaures Salz; selbst Erbsenmehl, die fettfreie Emulsion von süssen Mandeln, dann Nüsse und Buchweizen, Haselnüsse und Eicheln (letztere nach Abscheidung des Gerbstoffes durch Kalk) geben Bernsteinsäure; die Samen müssen zu dem Ende mit Wasser zu einem feinen Teig gestampft, und die abgegossene Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk und Käse gähren. Aus Hafer, Mais, Kürbissamen, Hanf, Senfsamen wurde diese Säure nicht erhalten. Pasteur [12]) giebt an, dass bei der alkoholischen Gährung stets ein Theil des Zuckers in

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 90. — [2]) a. a. O. Bd. XLIII, S. 349. — [3]) a. a. O. Bd. XLIII, S. 356. — [4]) a. a. O. Bd. XLIII, S. 346. — [5]) Compt. rend. de l'acad. T. XXX, p. 350. — [6]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXIII, p. 141; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 303. — [7]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXVII, p. 128; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 242. — [8]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 41. — [9]) Berlin. Jahrb. 1818, S. 158. — [10]) Compt. rend. de l'acad. T. XIX, p. 576. — [11]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXI, p. 432; Annal. de chim. et de phys. [3.] — T. XV, p. 253; Journ. de pharm. [3.] T. XXV, p. 27; T. XXXII, p. 50. — [12]) Compt. rend. de l'acad. T. XLVI, p. 179; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 264.

Digitized by Google

Bernsteinsäure übergeht, deren Gewicht mindestens $^1/_2$ Proc. vom Gewicht des vergohrnen Zuckers betragen soll. Diese Säure findet sich daher, nach ihm, auch im Wein, und lässt sich aus der eingedampften Flüssigkeit mit Aether ausziehen; oder man neutralisirt, fällt mit Silbersalz und zersetzt dieses durch Schwefelwasserstoff oder Salzsäure; beim Eindampfen krystallisirt die Bernsteinsäure. Ist sie mit Milchsäure gemengt, so wird die Flüssigkeit mit Kalk gesättigt, und das trockene Gemenge mit schwachem Alkohol behandelt, der das bernsteinsaure Salz ungelöst zurücklässt.

Die Bernsteinsäure kann man also durch Destillation des Bernsteins, durch Gährung verschiedener Pflanzensäuren, namentlich von Aepfelsäure, und endlich durch Oxydation von Fettsäuren, Wachs u. s. w. mit Salpetersäure erhalten. Wir wenden nur die beiden ersteren Methoden an; die letztere, bei der man das Fett mit der 40- bis 50 fachen Menge starker Salpetersäure in einer Retorte Tagelang, bis zur vollständigen Oxydation, kochen muss, unter häufigem Zurückgiessen des Destillats und unter Ersatz der zersetzten und verdampften Salpetersäure, ist wegen des grossen Aufwandes an Zeit und an Salpetersäure kostspielig, sie liefert überdies ein mit anderen Säuren, Korksäure, Pimelinsäure u. s. w., verunreinigtes Product.

Zur Darstellung der krystallisirten Bernsteinsäure aus Bernstein wird das bei der trockenen Destillation des Harzes erhaltene Sublimat (s. Bernstein S. 975) durch Erwärmen in dem wässerigen Destillat gelöst, durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter filtrirt, um das brenzliche Oel zurückzuhalten, worauf das Filtrat durch Abdampfen zum Krystallisiren gebracht wird. Die so erhaltene Bernsteinsäure ist noch stark mit brenzlichen Oelen imprägnirt, daher gelb gefärbt und stark und unangenehm riechend; sie wird zum Theil so als *Acidum succinicum crudum* oder *pyrooleosum* zum pharmaceutischen Gebrauch verwendet, meistens aber noch durch ein zweites Krystallisiren aus Wasser etwas weiter gereinigt. Auch das so erhaltene Product enthält noch viel Bernsteinöl beigemengt, wie Farbe und Geruch zeigen; diese Beimengung wird für den pharmaceutischen Gebrauch gefordert.

Um die Säure für chemische Zwecke vollständig von dem brenzlichen Oel zu befreien, genügt selbst wiederholtes Umkrystallisiren nicht; wird die Säure aus einer zu $^2/_3$ damit angefüllten Retorte destillirt, so geht zuerst Wasser und ein bräunlich gefärbtes Oel über, später destillirt noch schwach gelblich gefärbte Säure, die durch Umkrystallisiren dann weiter gereinigt wird. Die letzten Spuren Oel lassen sich nur dadurch fortbringen, dass man die Lösung der Bernsteinsäure mit Kohle oder mit Chlorgas behandelt. Am sichersten und einfachsten, um chemisch reine durchaus ölfreie Säure zu erhalten, ist das Behandeln derselben mit Salpetersäure; man übergiesst die unreine Säure in einer mit Vorlage versehenen Retorte mit dem vierfachen Gewicht gewöhnlicher Salpetersäure (von 1,32 specif. Gewicht), erhitzt und lässt etwa eine halbe Stunde sieden, worauf man die warme Flüssigkeit in eine Schale giesst und hier unter Umrühren rasch krystallisiren lässt. Die Krystalle werden auf einem Trichter gesammelt, mit Wasser abgewaschen und dann aus Wasser umkrystallisirt; die Säure ist jetzt farblos und geruchlos und frei von Salpetersäure.

Eine sehr zweckmässige Methode zur Darstellung von chemisch reiner Bernsteinsäure gründet sich auf die Beobachtung von Dessaignes,

Digitized by Google

dass äpfelsaurer Kalk mit Wasser übergossen in Gährung übergehe, und sich dabei in bernsteinsaures Salz umwandle. Liebig [1]) fand, dass diese Gährung, durch Bierhefe, faulenden Käse oder Fibrin eingeleitet, in kürzerer Zeit erfolgt als ohne Zusatz dieser Fermente, er giebt daher folgende Vorschriften zur Darstellung von Bernsteinsäure.

1) Man übergiesst 1 Kilogramm äpfelsauren Kalk mit 6 Liter Wasser, setzt $^1/_4$ Liter Bierhefe hinzu, und lässt das Gemenge an einem mässig warmen Orte einige Tage stehen. Es beginnt alsbald eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäuregas, und nach Verlauf von drei Tagen fängt der aufgeschlämmte äpfelsaure Kalk an eine körnig krystallinische Beschaffenheit anzunehmen; diese Körner, eine Doppelverbindung von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk, werden im Verlauf der Gährung immer grösser und schwerer, und wenn die Gasentwickelung aufgehört hat, zeigt die Masse beim Umrühren nicht mehr die schlammige Beschaffenheit wie im Anfange.

2) Roher äpfelsaurer Kalk, wie man ihn aus den Vogelbeeren nach zwei- bis dreimaligem Auswaschen mit Wasser erhält (s. Aepfelsäure, Bd. I, S. 176), wird in einem irdenen oder steinzeugenen Topfe mit der dreifachen Menge Wasser von 40° C. eingeteigt, und diese Mischung mit $^1/_{12}$ vom Gewicht des Kalksalzes an faulem Käse versetzt, der zuvor mit Wasser zu einer Emulsion angerieben ist. An einem 30° bis 40° C. warmen Orte stellt sich sehr bald eine Gasentwickelung ein; bei Anwendung von 15 Pfund äpfelsaurem Kalk ist diese nach 5 bis 6 Tagen vollendet.

Sehr wesentlich ist, dass die Gährung nicht zu stürmisch wird, es darf deshalb der Wärmegrad bei der Gährung nicht zu hoch steigen, und die zugesetzte Menge der Hefe oder von Käse nicht zu gross sein. Bei einer richtig verlaufenen Gährung entwickelt sich nur Kohlensäure; sobald Wasserstoffgas auftritt, findet ein anderer Gährungsprocess statt, bei dem keine Bernsteinsäure gebildet, oder die gebildete zerlegt wird.

Kohl [2]) hat nach der letzten Vorschrift wiederholt Bernsteinsäure dargestellt; er glaubt aus seinen Beobachtungen schliessen zu dürfen, dass das Gelingen des Gährungsprocesses wesentlich von der Reinheit des äpfelsauren Kalks und von der Beschaffenheit des Caseïns abhänge. Der äpfelsaure Kalk muss erst durch Auswaschen vollständig von allem Zucker befreit sein, weil sich bei der Gährung sonst Milchsäure und etwas Buttersäure bildet. Das Ferment bereitet er so, dass er den Käse fest in einem Topf eindrückt, und mit Tüchern und Papier bedeckt bei einer Temperatur von 15° bis 18° C. unter häufigem Umkneten aufbewahrt, bis er sich in eine bräunliche, ganz homogene stark riechende Masse umgewandelt hat; er fand, dass $1^1/_2$ bis 2 Jahre alter Käse, besonders günstig wirkte. Er nimmt auf 1 Pfd. äpfelsauren Kalk 2 Loth Käse, und lässt die Masse an einem Ort, dessen Temperatur zwischen 15° und 30° C. wechselt, gähren; die Kohlensäurebildung tritt bald ein, zugleich zeigt sich während der Bernsteinsäurebildung ein ausnehmend widerlicher Geruch nach faulem Käse; dieser Geruch ist, nach Kohl, ein Beweis, dass sich Bernsteinsäure bildet, sobald er nicht eintritt, oder wenn er bald verschwindet, soll darin ein Beweis liegen, dass andere Producte, Buttersäure, Valeriansäure u. s. w. ent-

---

[1]) Annal. d. Chem u. Pharm. Bd. LXX, S. 104 u. 363. — [2]) Archiv d. Pharm. Bd. CXXXIV, S. 257, Bd. CXLIII, S. 12; Chem. Centralbl. 1856, S. 64.

Digitized by Google

stehen. Nach 8 bis 14 Tagen ist die Gährung beendigt. Kohl erhielt nach wiederholten Versuchen aus 4 Pfund äpfelsauren Kalk durch Gährung bei genauem Arbeiten $3^{7}/_{16}$ Pfund bernsteinsauren Kalk.

Das auf eine oder die andere Weise gewonnene Doppelsalz von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk wird, nach Aufhören aller Gährungserscheinungen, auf einem Seihtuch gesammelt, mehrmals mit kaltem Wasser abgewaschen und dann so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt als noch Aufbrausen erfolgt, bis also diejenige Hälfte des Kalks, welche an Kohlensäure gebunden war, mit Schwefelsäure gesättigt ist. Hierauf setzt man eine der schon verbrauchten gleiche Menge Schwefelsäure zu, und erhitzt die Masse zum Sieden, bis das Salz seine körnige Beschaffenheit vollständig verloren hat und breiig geworden ist. Nach dem Absetzen wird die über dem Gyps stehende saure Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand auf einem leinenen Spitzbeutel ausgewaschen, und endlich die gemengten Flüssigkeiten, welche sauren bernsteinsauren Kalk und freie Bernsteinsäure gelöst enthalten, eingedampft. Zeigt sich hierbei auf der Oberfläche der Lösung eine Krystallhaut, so setzt man concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen hinzu, so lange noch ein Niederschlag von Gyps entsteht. Da die Flüssigkeit gewöhnlich nochmals zu einem Brei gesteht, so muss sie vor dem Filtriren wieder mit Wasser verdünnt werden. Durch Eindampfen der filtrirten, jetzt nur noch wenig Gyps enthaltenden Bernsteinsäurelösung und Abkühlen erhält man eine Krystallisation von bräunlich gefärbter Säure; diese wird zum zweiten Mal in wenig siedendem Wasser gelöst, die erhaltenen Krystalle dann auf einem Trichter mit wenig reinem Wasser ausgewaschen, daraus in Wasser gelöst, mit etwas Blutkohle versetzt und zum Sieden erhitzt. — Aus der wasserhellen Lösung schiesst nun die Säure in blendend weissen Krystallen an, welche durch Auflösen in Weingeist oder durch Sublimation von einer Spur beigemengtem Gyps leicht zu reinigen sind.

3 Pfund trockener äpfelsaurer Kalk liefern hierbei 1 Pfund reine Bernsteinsäure (Liebig); Kohl berechnet ähnliche Resultate, nämlich aus 7 Pfd. äpfelsaurem Kalk (oder 6 Pfd. rohen bernsteinsauren Kalk) $2^{19}/_{32}$ Pfd. rohe Bernsteinsäure, welche mit Schwefelsäurehydrat befeuchtet, und dann sublimirt $1^{15}/_{16}$ Pfd. reine Säure gab; während aus dem Waschwasser des bernsteinsauren Kalks noch mehr als 2 Loth reiner Säure erhalten wurde; 3 Pfd. äpfelsaurer Kalk gab also etwa 28 Loth reine sublimirte Bernsteinsäure [1])

Bei der Gährung zerlegt sich die Aepfelsäure in Bernsteinsäure, Kohlensäure, Essigsäure und Wasser:

$$\underbrace{3 . C_8 H_6 O_{10}}_{\text{Aepfelsäure}} = \underbrace{2 . C_8 H_6 O_8}_{\text{Bernsteinsäure}} + 4 CO_2 + C_4 H_4 O_4 + 2 HO.$$

Sobald bei zu stürmischer Gährung neben Kohlensäure Wasserstoffgas sich bildet, so wird weniger Bernsteinsäure erhalten; es verschwindet dann auch die Essigsäure, und an deren Stelle findet sich Buttersäure neben einem Fermentol von starkem, den Borsdorffer Aepfeln ähn-

[1]) Kohl berechnet nach einer Discussion des Gegenstandes mit Dr. Marquardt, dass 1 Pfd. Bernsteinsäure aus Vogelbeeren dargestellt, höchstens auf $2^{1}/_{3}$ Thlr. zu stehen komme, selbst wenn der äpfelsaure Kalk sehr hoch zu $^{2}/_{3}$ Thlr. das Pfund berechnet wird (s. Archiv d. Pharm. Bd. CXLIII, S. 17).

Digitized by Google

lichem Geruch. — Es ist wahrscheinlich, dass hierbei die Buttersäure theils direct aus Aepfelsäure, theils auch durch Umwandlung der zuerst entstandenen Bernsteinsäure sich bildet. — 2 Aeq. Aepfelsäurehydrat enthalten nämlich die Bestandtheile von 1 Aeq. Buttersäure, 8 Aeq. Kohlensäure und 4 Aeq. Wasserstoff:

$$\underbrace{2 . C_8 H_6 O_{10}}_{\text{Aepfelsäure}} = \underbrace{C_8 H_8 O_4}_{\text{Buttersäure}} + 8 CO_2 + 4 H.$$

Aber auch 3 Aeq. Bernsteinsäurehydrat enthalten die Elemente von 2 Aeq. Buttersäure, 8 Aeq. Kohlensäure und 2 Aeq. Wasserstoff:

$$\underbrace{3 . C_8 H_6 O_8}_{\text{Bernsteinsäure}} = \underbrace{2 . C_8 H_8 O_4}_{\text{Buttersäure}} + 8 CO_2 + 2 H.$$

Die durch Gährung aus Aepfelsäure dargestellte Bernsteinsäure ist nach den bisherigen Untersuchungen durchaus identisch mit der aus Bernstein durch Destillation erhaltenen; sie ist aber viel leichter zu reinigen als diese, welche freilich für medicinische Zwecke gerade des hartnäckig anhängenden Oels wegen vorgezogen wird; es ist daher auch nie erlaubt die ganz reine ölfreie Säure, wie sie auch erhalten sein mag, der unreinen, ölhaltigen zu substituiren, wenn nicht vielleicht das Oel in bestimmter Menge zugemischt werden darf. Die Säure soll jedoch für medicinische Zwecke auch nicht zu reich an Oel sein, sie muss gelblich, aber nicht braungefärbt sein, und soll den unangenehmen Geruch des Oels nicht in zu starkem Grade zeigen.

Das reine Bernsteinsäurehydrat krystallisirt im monoklinometrischen System, es bildet gewöhnlich rhombische oder sechsseitige Blättchen, an denen die Fläche $\infty P \infty$ die scharfe Kante der verticalen Säule ∞ P ersetzt; die Krystalle sind farblos und geruchlos, sie haben einen sauren etwas erwärmenden Geschmack; ihr specif. Gewicht = 1,55. Die Säure löst sich in 5 Thln. Wassers von 16° C. und in 2,2 Thln. kochenden Wassers; sie löst sich weniger leicht in Alkohol und nur schwierig in Aether. Sie sublimirt, einige Zeit auf 140° C. erhitzt, wobei ein Theil schon unter Wasserverlust in Anhydrid übergeht; sie schmilzt, rasch erhitzt, bei 180° und siedet bei 235° C, wobei sie unter Wasserverlust in Bernsteinsäureanhydrid, $C_8 H_4 O_6$, übergeht.

Obgleich die Bernsteinsäure keine ausgedehnte Anwendung findet, so kommen doch bei ihrem hohen Preise häufig Verfälschungen vor, besonders solche mit Weinstein, Alaun, schwefelsaurem Kali u. s. w. sind beobachtet. Diese Zusätze lassen sich durch Erhitzen der Substanz auf dem Platinblech oder durch Behandlung mit Alkohol entdecken, die reine Säure verflüchtigt sich und löst sich in Weingeist ohne Rückstand. — War sie mit Weinsäure verfälscht, so bleibt beim Erhitzen an der Luft ein starker kohliger Rückstand. Die nicht selten vorkommende Beimengung von Salmiak lässt sich beim Zusammenreiben mit einem Ueberschuss von Kalkhydrat durch den Geruch nach Ammoniak leicht nachweisen. Die officinelle reine Bernsteinsäure hinterlässt beim Erhitzen meist eine Spur eines feuerbeständigen Rückstandes, wahrscheinlich von der zur Reinigung verwendeten Knochenkohle oder von Brunnenwasser herrührend.

Verwandlungen der Bernsteinsäure. Durch Wärme. Beim Destilliren zerfällt die krystallisirte Säure leicht in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid, $C_8 H_4 O_6$. Dieses bildet sich besonders leicht

wenn man die Bernsteinsäure rasch sieden lässt und das zuerst übergehende Wasser sogleich fortnimmt. Ganz rein erhält man das Anhydrid, wenn die Säure einige Male über wasserfreier Phosphorsäure oder wenn sie über Phosphorchlorid destillirt wird (s. unten). Das Anhydrid ist weiss, schmilzt bei 145° C. nach d'Arcet, bei 115° bis 120° C. nach Arppe; es siedet bei 250° C. Es ist in Alkohol und Aether leichter löslich als das Hydrat, beim Auflösen im Wasser nimmt es sogleich das Hydratwasser wieder auf; das Anhydrid verwandelt sich bei Einwirkung von trockenem Ammoniakgas unter Erwärmung schnell in Bisuccinamid.

Durch Salpetersäure oder wässerige Chromsäure wird die Bernsteinsäure selbst beim Erhitzen nicht verändert.

Mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure zur Trockne erhitzt, soll sich Essigsäure bilden. (Trommsdorf).

Chlorgas oder ein Gemenge von chlorsaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure wirkt nicht ein.

Phosphorperchlorid wirkt zersetzend auf Bernsteinsäurehydrat ein; werden beide zusammen erhitzt, so bildet sich zuerst Bernsteinsäureanhydrid und Salzsäure neben Phosphoroxychlorid; wird bei einem Ueberschuss von Phosphorperchlorid weiter erhitzt, so bildet sich dann von neuem Phosphoroxychlorid, und 2 Aeq. Chlor desselben sind an die Stelle von 2 Aeq. Sauerstoff in der wasserfreien Bernsteinsäure getreten, es hat sich Chlorsuccinyl, $C_8H_4O_4 . Cl_2$, gebildet (Gerhardt und Chiozza). Die beiden auf einander folgenden Zersetzungen lassen sich durch nachstehende Schemata versinnlichen:

$$\underbrace{2\,HO . C_8H_4O_6}_{\text{Bernsteinsäure}} + PCl_5 = \underbrace{C_8H_4O_6}_{\text{Wasserfr. Bernsteins.}} + PO_2Cl_3 + 2\,HCl;$$

$$C_8H_4O_6 + PCl_5 = \underbrace{C_8H_4O_4Cl_2}_{\text{Chlorsuccinyl}} + PO_2Cl_3.$$

Das Chlorsuccinyl ist eine farblose Flüssigkeit, durchdringend riechend, dabei an den Geruch von feuchtem Stroh erinnernd; sie hat ein specif. Gewicht von 1,39; sie raucht stark an feuchter Luft, wobei sie nach und nach unter Bildung von Bernsteinsäure und Salzsäure zerfällt; sie wird durch längeres Kochen zum Theil zersetzt, wobei etwas kohliger Rückstand bleibt; mit Alkohol zersetzt sie sich unter Erwärmung in Bernsteinäther und Salzsäure, mit Anilin bildet sich sogleich Succinanilid.

Wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich unter Erwärmung mit Bernsteinsäurehydrat, indem sich die gepaarte Bernsteinschwefelsäure (s. d. Art.) bildet.

Schwefelsäurehydrat wirkt selbst in der Wärme nicht verändernd auf Bernsteinsäure ein.

Mit Kalihydrat geschmolzen, zersetzt sie sich unter Entwickelung von gasförmigem Kohlenwasserstoff und Bildung von oxalsaurem Salz.

Wird Bernsteinsäure mit einem Ueberschuss von Korksäure ($C_{16}H_{14}O_8$) und concentriter Salpetersäure erhitzt, so bildet sich Pimelinsäure ($C_{14}H_{12}O_8$). *Fe.*

Digitized by Google

Bernsteinsäureamide, Succinamide. Die Bernsteinsäure bildet drei Amide, das Succinimid, das Succinamid und das Trisuccinamid und wahrscheinlich eine Aminsäure, die Succinaminsäure.

Succinimid.

Bisuccinamid, Succinyl- und Wasserstoffazotür. Das secundäre Amid der zweibasischen Bernsteinsäure (1835) von d'Arcet[1] entdeckt, später auch von Fehling[2]) untersucht, hat getrocknet die Zusammensetzung $C_8H_5O_4N$; seine Formel ist $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N$; es ist Ammoniak, H_3N, in welchem 2 H durch das zweiatomige Radical Succinyl $C_8H_4O_4$, ersetzt sind; es enthält die Elemente von saurem bernsteinsauren Ammoniumoxyd ($NH_4O.HO.C_8H_4O_6$), welches 4 HO abgegeben hat. Wenn man die Bernsteinsäure als einbasisch ($C_4H_3O_4$) betrachtet, so entsteht dieses Amid aus 2 At. Säure und 1 Aeq. Ammoniak, daher der ältere Name Bisuccinamid.

Das Succinimid entsteht bei der trockenen Destillation von bernsteinsaurem Ammoniak oder von Succinamid; es bildet sich leicht, wenn man Ammoniakgas über Bernsteinsäure leitet; hierbei entwickelt sich Wärme, es entweichen Wasserdämpfe, selbst bei Anwendung von trockenem Ammoniakgas und Bernsteinsäureanhydrid, während das Succinimid schmilzt und bei höherer Temperatur sich verflüchtigt:

$$\underbrace{C_8H_4O_6}_{\text{Bernsteinsäureanhydrid}} + NH_3 = \underbrace{C_8H_4O_4.HN}_{\text{Succinimid}} + 2HO.$$

Am leichtesten stellt man dieses Amid dar, indem man Bernsteinsäure mit wässerigem Ammoniak übersättigt, die Masse zur Trockne abdampft und dann den Rückstand der trockenen Destillation unterwirft, zuerst entweicht Ammoniak und Wasser, später destillirt das Succinimid gemengt mit etwas Bernsteinsäureanhydrid über, von welchem es durch Krystallisiren aus Wasser oder Alkohol leicht gereinigt werden kann.

Das Succinimid bildet meistens zusammengewachsene rhombische Tafeln; die gewöhnliche hier auftretende Combination zeigt $0P.P$ mit der Fläche $0P$ vorherrschend; der Winkel $0P:P = 125^0$; $\infty P:\infty P$ ungefähr 113^0. Die Krystalle enthalten 2 Aeq. Krystallwasser, ihre Zusammensetzung ist dann $C_8H_5O_4N + 2HO$; sie sind farblos, klar und durchsichtig, an der Luft werden sie durch Wasserverlust trübe; bei 100° C. getrocknet sind sie wasserfrei. Das Succinimid ist ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol oder Aether. Es schmilzt bei 210° C. und destillirt bei höherer Temperatur unzersetzt über. Durch Alkalien wird es erst beim Kochen zersetzt unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von bernsteinsaurem Salz.

Laurent und Gerhardt[3]) halten Malaguti's **Chlorazosuccinsäure**, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf gechlorten Bernsteinäther entsteht (s. Bernsteinsaures Aethyloxyd S. 996), für ein Chlorosuccinimid, d. i. Succinimid, in welchem der Wasserstoff im

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVIII, p. 294. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 198. — [3]) Compt. rend. par Laurent u. Gerhardt 1847, p. 291.

Succinyl durch Chlor ersetzt, dessen Formel daher $C_8 Cl_4 O_4 . HN$ sein müsste.

Der im Succinimid neben dem Succinyl enthaltene Wasserstoff kann auch durch andere Radicale ersetzt werden, so entstehen dann tertiäre Amide: das Phenylsuccinimid oder Succinanil $= \left.\begin{matrix} C_8 H_4 O_4 \\ C_{12} H_5 \end{matrix}\right\} N$ (Bd. I, S. 1081), und das Succinilsulfophenylamid, welches neben Succinyl das Radical der Benzidschwefelsäure $C_{12} H_5 S_2 O_4$ enthält $= \left.\begin{matrix} C_8 H_4 O_4 \\ C_{12} H_5 S_2 O_4 \end{matrix}\right\} N$ (s. S. 883).

Das Succinimid verhält sich wie eine sehr schwache Säure, seine Lösung röthet Lackmus kaum; es verbindet sich aber nicht mit den Alkalien und krystallisirt aus concentrirter Kalilösung unverändert und ohne Alkali, auch bildet es mit Barytwasser eine lösliche Verbindung, aus welcher nur ein Theil dieser Base durch Kohlensäure gefällt wird; beim Kochen zersetzt es den kohlensauren Baryt doch nur schwach; es verbindet sich aber mit Bleioxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd.

Succinimid-Bleioxyd: $4 PbO . 3(C_8 H_5 O_4 N . HO)$ oder $3(PbO . C_8 H_5 O_4 N . HO) + PbO$ (Fehling). Eine wässerige Auflösung von Succinimid löst reines Bleioxyd schon beim Digeriren, leichter beim Aufkochen; beim Abdampfen der Lösung unter der Luftpumpe bleibt die Verbindung als eine nach dem vollständigen Austrocknen farblose oder schwach gelbliche amorphe Masse zurück; sie zerfliesst an der Luft schnell, ist sehr hygroskopisch und löst sich leicht in Wasser; aus einer nicht zu verdünnten wässerigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Alkohol eine concentrirte wässerige Lösung der Verbindung als syrupartige Masse ab; erst beim Abdampfen der wässerigen Lösung in der Wärme findet eine Zersetzung statt unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von bernsteinsaurem Bleioxyd. Die trockene Verbindung schmilzt unter 100° C., ohne sich zu zersetzen oder an Gewicht zu verlieren, zu einer klaren Masse.

Wird die wässerige Lösung der Bleiverbindung mit hinreichend Kohlensäuregas behandelt, und nach dem Entweichen der überschüssigen Kohlensäure filtrirt, so bleibt beim Abdampfen des Filtrats ein Blei-Succinimid zurück, welches die empirische Zusammensetzung hat $= 2 PbO . 3(C_4 H_5 O_4 N . HO)$ also halb so viel Metalloxyd enthält wie die vorige Verbindung.

Die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindungen verdient näher untersucht zu werden, das Verhältniss zwischen dem organischen Körper und dem Metalloxyd = 3 : 4 oder 3 : 2 ist ein nicht gewöhnliches; doch ist diese Zusammensetzung bei wiederholter Darstellung constant; Gerhardt ist geneigt, die erstere Verbindung für ein basisch-succinaminsaures Salz zu halten, da das Succinimid in diesen Verbindungen Wasser aufgenommen hat, während es bei den anderen Verbindungen mit Metalloxyden Wasser abgiebt (s. nachstehende Verbindung); diese letzteren lassen sich daher als tertiäre Amide ansehen, in welchem das dritte Aequivalent Wasserstoff des Ammoniaks durch das betreffende Metall ersetzt ist.

Succinimid-Quecksilberoxyd, $HgO . C_8 H_4 O_3 N$ oder $\left.\begin{matrix} C_8 H_4 O_4 \\ Hg \end{matrix}\right\} N$, bildet sich leicht beim Auflösen von amorphem Quecksil-

beroxyd in wässerigem Succinimid; beim Erkalten krystallisirt das Salz in feinen seidenartigen Prismen, welche im Vacuum getrocknet die angegebene Zusammensetzung haben (Dessaignes [1]).

Succinimid-Silberoxyd, $AgO \cdot C_8H_4O_3N$ oder $\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ Ag \end{matrix}\right\} N$, nach Laurent und Gerhardt [2]). Zur Darstellung dieser Verbindung wird eine concentrirte siedende Lösung von Succinimid in Alkohol nach Zusatz von wenig Ammoniak mit gelöstem salpetersauren Silberoxyd versetzt; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in Nadeln krystallisirt ab. Es lässt sich auch aus wässerigen Lösungen darstellen, wenn diese concentrirt genug sind; enthält das Succinimid Bernsteinsäure, so scheidet sich das bernsteinsaure Silber schon aus der heissen Flüssigkeit ab, während das Succinimid-Silber erst beim Erkalten krystallisirt. Die Verbindung scheidet sich beim langsamen Erkalten ihrer wässerigen Lösung in vierseitigen, mit einer Pyramide zugespitzten Prismen ab, rasch erhitzt, zersetzen sie sich unter schwacher Explosion. Das Salz löst sich in der Kälte nicht leicht in Wasser, weniger leicht noch in Alkohol, beim Sieden ist es in beiden Flüssigkeiten leicht löslich; in wässerigem Ammoniak löst es sich in jedem Verhältniss; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung bleibt eine syrupartige Flüssigkeit zurück, welche nach längerer Zeit gesteht zu krystallisirtem

Succinimid-Silberoxyd-Ammoniak. Die Krystalle sind rechtwinklige Prismen mit quadratischer oder rectangulärer Basis; ihre Zusammensetzung $= (AgO \cdot NH_3) C_8H_4O_3N$ oder $\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ AgH_3N \end{matrix}\right\} N$. Die Krystalle sind hart und spröde, sie lösen sich in Wasser; mit Salzsäure zusammengebracht, werden sie zersetzt unter Bildung von Salmiak; mit Kalilauge übergossen, entwickeln sie schon in der Kälte Ammoniak.

Das Succinimid-Silberoxyd nimmt längere Zeit mit Wasser in Berührung die Elemente von 2 Aeq. Wasser auf; die Verbindung enthält nach Laurent und Gerhardt, dann nicht mehr Succinimid, sondern Succinaminsäure, $C_8H_7O_6N$ oder $\left.\begin{matrix} NH_2 \cdot C_8H_4O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, welche im freien Zustande nicht bekannt ist; das Silbersalz in der angegebenen Weise dargestellt, bleibt beim Abdampfen der Lösung in kleinen Prismen mit rhombischer Basis krystallisirt zurück, deren Zusammensetzung ist $= AgO \cdot C_8H_6NO_5$ oder $\left.\begin{matrix} NH_2 \cdot C_8H_4O_4 \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2$. Das Salz unterscheidet sich von dem Succinimid-Silber ausser durch die Zusammensetzung auch durch seine grössere Löslichkeit in Wasser, und dadurch dass es, rasch erhitzt, sich ruhig zersetzt. Nach dem Zersetzen der Lösung mit Salzsäure giebt die Lösung beim Abdampfen wieder Succinimid. Die Succinaminsäure ist daher noch nicht isolirt; ob das Succinimid-Bleioxyd (s. oben) vielleicht ein succinaminsaures Salz enthält, dürfte weiter untersucht werden.

Als eine Succinaminsäure $\left.\begin{matrix} NH_2 \cdot C_8H_4O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, in welcher ein

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXIV, p. 143; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 231. — [2]) Compt rend. par Laurent u. Gerhardt, 1849, p. 108.

Digitized by Google

Aequivalent H durch Phenyl ersetzt ist, lässt sich die Succinanilsäure $\left.\begin{matrix} NH . C_{12}H_5 . C_8H_4O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (s. Bd. I, S. 1110) ansehen.

Succinamid.

Succinylbiamid, Succinyl- und Wasserstoffdiazotür. Dieses Amid der Bernsteinsäure, dem neutralen bernsteinsauren Ammoniumoxydsalz entsprechend, ist (1844) von Fehling[1]) entdeckt; seine Formel $= C_8H_8O_4N_2$ oder $\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$; es ist also ein primäres Diamid (s. Bd. I, S. 698).

Es enthält die Elemente des neutralen bernsteinsauren Ammoniumoxyds ($2NH_4O . C_8H_4O_6$) minus $4HO$, lässt sich aber nicht aus diesem Salz darstellen, sondern wird nur durch Zersetzung von Bernsteinäther erhalten, wenn man diesen mit seinem doppelten Volumen starkem wässerigen oder besser alkoholischem Ammoniak mischt, und unter öfterem Schütteln einige Tage damit in Berührung lässt. Das Succinamid setzt sich als weisses Krystallmehl ab, das nach dem Abwaschen mit etwas Alkohol aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

Das Succinamid krystallisirt in farblosen Nadeln, welche sich bei 15° C. in 120 Thln., bei 100° C. aber schon in 8,9 Thln. Wasser lösen; sie lösen sich kaum in reinem, etwas leichter in wasserhaltendem Alkohol; in Aether sind sie unlöslich.

Wird das Succinamid rasch auf 300° C. erhitzt, so färbt es sich schwach braun und schmilzt grösstentheils unverändert; wird es langsam bis gegen 200° C. erhitzt, und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten, so zerlegt es sich vollständig, unter Entwickelung von Ammoniak entsteht Succinimid, welches beim stärkeren Erhitzen sublimirt:

$$\underbrace{C_8H_4O_4 . H_4N_2}_{\text{Succinamid}} = \underbrace{C_8H_4O_4 . HN}_{\text{Succinimid}} + NH_3.$$

Aus einer kochenden wässerigen Lösung von Succinamid scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid beim Eindampfen in gelinder Wärme die Hälfte des Stickstoffs als Ammonium-Platinchlorid ab, während die Lösung dann Succinimid enthält. Man kann hier annehmen, dass das Succinamid in der heissen Lösung vielleicht unter Einwirkung des Platinchlorids sich durch Aufnahme der Elemente des Wassers zuerst in succinaminsaures Ammoniumoxyd umwandelt:

$$\underbrace{C_8H_8O_4N_2}_{\text{Succinamid}} + 2HO = \underbrace{NH_4O . C_8H_6NO_5}_{\text{Succinaminsaures Ammoniumoxyd.}}$$

Durch kochende Alkalien und starke Säuren wird das Succinamid vollständig zerlegt in Ammoniak und Bernsteinsäure; mit Salpetersäure und Stickoxydgas behandelt, giebt es Stickstoff und Bernsteinsäure.

Der neben dem Succinyl vorhandene Wasserstoff des Succinamids lässt sich auch durch andere Radicale ersetzen; so ist das Succinanilid

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 196.

Digitized by Google

$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\2.C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Bd. I, S. 1092) ein hierher gehörendes secundäres, und das Succinylbisulfophenylbenzamid = $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\2.C_{14}H_5O_2\\2.C_{12}H_5S_2O_4\end{matrix}\right\}N_2$ (s. S. 883) ein tertiäres Biamid.

Hierher gehört endlich auch das

Trisuccinamid.

Succinyldiazotür. Ein tertiäres Biamid, (1854) von Gerhardt und Chiozza [1]) entdeckt, seine Zusammensetzung = $C_{24}H_{12}O_{12}N_2$; die 6 Aeq. Wasserstoff von 2 Aeq. Ammoniak sind durch 3 Aeq. Succinyl ersetzt; seine Formel daher = $(C_8H_4O_4)_3N_2$. Es wird dargestellt, indem man Succinimid-Silber mit in dem doppelten Volumen Aether gelöstem Chlorsuccinyl zusammenbringt. Es bildet sich Chlorsilber und Trisuccinamid:

$$\underbrace{2(AgO\,.\,C_8H_4NO_3)}_{\text{Succinimid-Silber}} + \underbrace{C_8H_4O_4\,.\,Cl_2}_{\text{Chlorsuccinyl}} = \underbrace{C_{24}H_{12}O_{12}N_2}_{\text{Trisuccinamid}} + 2AgCl$$

Beim Verdampfen der ätherischen Lösung krystallisirt das Trisuccinamid in kleinen glänzenden Prismen; es schmilzt bei 83° C. ohne sich zu zersetzen; es ist schwer in Aether, aber leicht in Alkohol löslich, von wässerigem Weingeist wird es zersetzt in Bernsteinsäure und Succinimid:

$$\underbrace{C_{24}H_{12}O_{12}N_2}_{\text{Trisuccinamid}} + 4HO = \underbrace{2C_8H_5O_4N}_{\text{Succinimid}} + \underbrace{C_8H_6O_8}_{\text{Bernsteinsäure.}}$$

Fe.

Bernsteinsalz s. Bernsteinsäure.

Bernsteinsaure Salze. Die Bernsteinsäure ward früher nach Berzelius, allgemein als eine einbasische Säure betrachtet, und ihre Salze daher mit der Formel $RO\,.\,C_4H_2O_3$ bezeichnet. Fehling schloss aus dem Verhalten des Bersteinäthers gegen Bleioxyd und dem Zersetzungsproduct des Aethers durch Kalium, aus der Zusammensetzung von bernsteinschwefelsaurem Beioxyd, sowie aus der des basisch-bernsteinsauren Bleisalzes, dass die wasserfreie Säure in den Verbindungen $C_8H_3O_5$, daher die Bernsteinsäure eine dreibasische Säure $3HO\,.\,C_8H_3O_5$ sei; freilich sind bis jetzt nur zwei- und einbasische Salze der Säure mit Sicherheit bekannt. Auch Cahours hält die Säure nach der Einwirkung von Chlor auf bernsteinsaures Aethyloxyd (s. S. 995) für dreibasisch. Gerhardt betrachtet die Säure als zweibasisch und diese Ansicht ist jetzt allgemein angenommen. Wir bezeichnen deshalb die Säure auch hier $= 2HO\,.\,C_8H_4O_6$. Darnach sind die bernsteinsauren Salze theils neutrale $2RO\,.\,C_8H_4O_6$; theils saure $RO\,.\,HO\,.\,C_8H_4O_6$. Ausserdem bildet die Säure auch noch basische Salze. Die bernsteinsauren Salze sind

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXVIII, p. 460; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 108; Pharm. Centralbl. 1854, S. 305; Annal. de chim. et phys. [3] T. XLVI, p. 129.

Digitized by Google

von **Doepping**[1]) und **Fehling**[2]) untersucht. Sie enthalten häufig Krystallwasser, welches sie meistens bei 100° C. abgeben; doch halten auch manche neutrale Salze zuweilen einen Theil des Krystallwassers selbst bei 200° C. noch zurück. In den Formeln soll das letztere mit $\text{H}O$, das bei 100° C. entweichende Krystallwasser mit Aq. angegeben werden. Durch Aufnahme von verschiedenen Quantitäten Wasser entstehen Salze, oft unter wenigstens anscheinend gleichen Umständen, die in ihren Eigenschaften sich sehr verschieden zeigen.

Die Bernsteinsäure ist eine der stärkeren organischen Säuren; sie verbindet sich direct mit den Basen, zersetzt aber auch mit Leichtigkeit die kohlensauren und essigsauren Salze. Die unlöslichen bernsteinsauren Salze können leicht durch Doppelzersetzung dargestellt werden. Die bernsteinsauren Alkalien sind leicht in Wasser löslich, sie fällen in nicht zu verdünnten Lösungen die Salze der erdigen Alkalien, wie auch die Salze von Ceroxydul, Beryllerde, Thonerde, Thorerde und Zirkonerde, die Blei- und Silberoxydsalze, die Zinnoxydul- und Zinnoxydsalze, wie das Chromchlorür, das salpetersaure Quecksilberoxydul und das essigsaure Quecksilberoxyd, aber nicht das salpetersaure Oxydsalz und das Quecksilberchlorid. Aus neutralen Eisenoxydsalzen wird das Oxyd durch die bernsteinsauren Alkalien vollständig als rothbraunes basisches Salz gefällt. Die freie Bernsteinsäure fällt auch die essigsauren aber nicht die salpetersauren Salze.

Weder die freie Säure noch die bernsteinsauren Alkalien fällen die Kupferoxyd-, Kadmium- und Wismuthoxydsalze, oder die Oxydulsalze von Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan.

Es ist zweifelhaft, ob bestimmte Verbindungen der Bernsteinsäure mit Antimonoxyd, mit Chromoxyd, mit Quecksilberoxydul und Oxyd existiren. Frisch gefälltes Antimonoxyd löst sich kaum merklich in Bernsteinsäure und bernsteinsauren Alkalien; dasselbe gilt vom Chromoxydhydrat; nach **Moser** und **Berlin** existirt freilich eine Verbindung des Chromoxyds mit der Säure.

Die bernsteinsauren Salze ertragen oft eine hohe Temperatur ohne Zersetzung; bei hinreichend starkem Erhitzen werden sie alle zersetzt, die der Metalloxyde unter Entwickelung von stechenden, stark zum Husten reitzenden Dämpfen. Mit saurem schwefelsauren oder saurem phosphorsauren Salz erhitzt, werden sie zersetzt, wobei sich Bernsteinsäureanhydrid sublimirt.

Bernsteinsaures Aethyloxyd: $2\,C_4\,\text{H}_5\,O\,.\,C_8\,\text{H}_4\,O_6$. Es bildet sich, wenn man auf geschmolzene Bernsteinsäure tropfenweise absoluten Alkohol fliessen lässt (**Gaultier de Claubry**), sowie beim längeren Erhitzen von 10 Thln. Bernsteinsäure mit 20 Thln. Alkohol und 5 Thln. concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure, wenn man hierbei den Apparat so einrichtet, dass die fortgehenden Dämpfe condensirt werden und zurückfliessen; auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann der unreine Aether als ein gelbes Oel ab, welches mit Bleioxyd geschüttelt und damit destillirt werden soll (**d'Arcet**). Leichter wird der Bernsteinäther so dargestellt, dass man die heisse Lösung von Bernsteinsäure in 95 procentigem Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoffgas sättigt, dann etwas digerirt und die Flüssigkeit in einer Schale eine

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 253. — [2]) a. a. O. Bd. XLIX, S. 154.

Digitized by Google

kurze Zeit schwach erwärmt zum Entweichen der überschüssigen Salzsäure; auf Zusatz von Wasser scheidet sich jetzt der unreine Aether ab, er wird mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron bis zur neutralen Reaction versetzt, nach dem Absetzen einige Male mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und für sich destillirt, wobei das bei nahe 214° bis 218°C. Uebergehende für sich aufgefangen wird; es ist reines bernsteinsaures Aethyloxyd (Fehling).

Der Bernsteinäther ist eine farblose, ölartige, leichtbewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch und scharfem brennenden Geschmack; er hat ein specif. Gewicht von 1,036 (d'Arcet), 1,0718 bei 0°, 1,047 bei 25°C. (Kopp); sein Volumen V, das bei 0° = 1 gesetzt, berechnet sich zwischen 17° und 174° nach der Interpolationsformel:
$V = 1 + 0{,}0010088t + 0{,}0000033282t^2 + 0{,}0000000051701t^3$.
Der Aether siedet bei 217° bei 748mm (Kopp); das specif. Gewicht des Dampfes ist = 6,22 (Condensation auf 4 Volume). Der Aether löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Der Bernsteinäther wird durch verschiedene Körper leicht zersetzt.

Ammoniak zersetzt den Aether für sich sowie in weingeistiger Lösung beim längeren Stehen unter Bildung von Alkohol und Succinamid (s. d. A.).

Von reinem trockenen Bleioxyd lösen sich 8 bis 10 Thle. in 100 Thln. bernsteinsaurem Aethyloxyd auf; beim Erhitzen bis zum anfangenden Sieden trübt sich aber die zuerst klare Flüssigkeit und es scheidet sich ein weisses Salz ab, wahrscheinlich $2\,PbO \, . \, C_8H_3O_5$ (s. unten). Der mit Bleioxyd behandelte Aether fängt dann schon bei ungefähr 100°C. an zu sieden, es geht zuerst, neben etwas Bernsteinäther, Alkohol und Wasser über; der Siedepunkt steigt fortwährend, bis bei 214° C. wieder reiner Bernsteinäther übergeht. Danach scheidet sich aus dem trockenen bernsteinsauren Aethyloxyd, $2\,C_4H_5O \, . \, C_8H_4O_6$, noch Wasser ab, und bildet sich unzweifelhaft auch Alkohol; nimmt man das Wasser als in dem Aether schon fertig gebildet enthalten an, so ist derselbe also $(2\,C_4H_5O \, . \, HO) \, . \, C_8H_3O_5$ (Fehling).

Wenn Kalium mit getrocknetem Bernsteinäther zusammengebracht wird, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhafte Einwirkung, die Masse erwärmt sich, es entwickelt sich ein brennbares Gas, wahrscheinlich Wasserstoff, die Masse färbt sich und wird dicker (indem sich, wie es scheint, auch Aethyloxyd-Kali bildet), so dass man durch Umrühren und zuletzt durch gelindes Erwärmen die Reaction unterstützen muss. Nach Beendigung der Reaction erwärmt man die Masse gelinde und nur kurze Zeit mit Wasser, und trennt nach dem Erkalten durch Filtriren das gelöste bernsteinsaure Kali mit überschüssigem Kali von einer krystallinischen Masse, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kockendem Alkohol gereinigt wird. — Diese Substanz ist gelblich krystallinisch von Atlasglanz, sie ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Alkokol, in Aether in jeder Menge, sie schmilzt bei 133° C., sublimirt bei 206° C. ohne Zersetzung. Ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach kann dieser noch nicht hinlänglich bekannte Körper als einbasisch-bernsteinsaures Aethyloxyd angesehen werden = $C_4H_5O \, . \, C_8H_3O_5$; er wird durch Alkalien zersetzt, wobei sich Alkohol und eine stark gelb gefärbte Lösung von bernsteinsaurem Kali bilden.

Digitized by Google

Natrium wirkt auf Bernsteinäther wie Kalium, doch ist die Reaction nicht so lebhaft.

Wird durch Bernsteinäther Chlorgas geleitet und das Product zuletzt in einer mit Chlor gefüllten Flasche der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, so bildet sich eine weisse krystallinische Masse, gechlorter Bernsteinäther, dessen empirische Formel = $C_{16}\,H\,Gl_{13}\,O_8$ ist; was = $2\,C_4\,Gl_5\,O\,.\,HO\,.\,C_8\,Gl_3\,O_5$, d. h. 2 Aeq. gechlorter Aether, verbunden mit gechlorter Bernsteinsäure, in welcher nur 1 Aeq. Wasserstoff nicht durch Chlor ersetzt, also noch als Wasser darin enthalten ist, wonach die Bernsteinsäure $3\,HO\,.\,C_8\,H_3\,O_5$, d. h. dreibasisch sein würde (Cahours [1]).

Laurent [2]) und nach ihm Gerhardt [3]) nehmen an, dass der reine Chlorbernsteinäther keinen Wasserstoff enthalte, und daher $C_{16}\,Gl_{14}\,O_8 = 2\,C_4\,Gl_5\,O\,.\,C_8\,Gl_4\,O_6$ sei, d. i. Perchloräther mit Tetrachlorobernsteinsäure, eine Annahme, der freilich der experimentelle Beweis fehlt. Der gechlorte Bernsteinäther bildet kleine weisse Nadeln; welche zwischen 115° und 120°C. schmelzen; er löst sich in Aether, in Wasser ist er unlöslich, durch Weingeist wie durch Destillation für sich wird er zersetzt; seine Zersetzungsproducte sind von Malaguti [4]) untersucht.

1) Beim Erhitzen von Chlorbernsteinäther auf 290° C. zerfällt er, es destillirt ein schweres rauchendes Oel über, welches Chloraldehyd (Trichloracetoxylchlorid, s. Bd. I, S. 99) und vielleicht Chlorsuccid enthält, während zugleich Kohlensäuregas entweicht. Das Oel zerfällt, längere Zeit in Berührung mit Wasser, unter Abscheidung von festem Chlorkohlenstoff in Salzsäure, Chloressigsäure und Chlorbernsteinsäure.

2) Mit Alkohol in der Wärme zusammengebracht, wird der gechlorte Bernsteinäther gelöst und zersetzt; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel ab, während Salzsäure in Lösung bleibt, welches kohlensaures und trichloressigsaures Aethyloxyd, höchst wahrscheinlich auch chlorsuccinsauren Aether (s. unten) enthält.

Wird der gechlorte Bernsteinäther, oder das durch Weingeist daraus erhaltene ölige Gemenge, mit gelöstem überschüssigen Kalihydrat gekocht, so findet eine heftige Einwirkung statt, neben Chlorkalium, kohlensaurem und ameisensaurem Kali bildet sich das Salz einer gechlorten Säure, welche von Malaguti Chlorsuccinsäure genannt ist; ihre Zusammensetzung ist, nach ihm, $HO\,.\,C_6\,H\,Gl_3\,O_2$; Gerhardt nimmt die Formel = $HO\,.\,C_6\,Gl_3\,O_3$ an, und hält sie daher für eine Trichloracrylsäure; er hatte sie früher für eine Trichlorpropionsäure, $HO\,.\,C_6H_3Gl_3O_3$ gehalten. Der Name „Chlorbernsteinsäure" oder „Chlorsuccinsäure" ist für diese Säure unpassend, weil sie nicht mehr das Radical der Bernsteinsäure enthält; bei der unvollständigen Kenntniss der Säure erscheint es dennoch geeignet, einstweilen den letzteren Namen beizubehalten. Die Chlorsuccinsäure wird am besten so dargestellt, dass man das aus dem gechlorten Bernsteinäther durch Behandlung mit Weingeist und Wasser entstandene Oel (s. oben) in Weingeist löst, etwas Kalihydrat zusetzt, worauf bald eine starke Erhitzung ein-

[1]) Compt. rend. de l'acad.. T. XVII, p. 206; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XLVII, S. 29; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. IX, p. 208. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXV, p. 381. — Journ. f. prak. Chem. Bd. LVIII, S. 19. — [3]) Traité de chim. org. T. III, p. 466. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVI, p. 66; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 291.

Digitized by Google

tritt, die nöthigenfalls durch Zusatz von wenig Wasser gemässigt wird. Nach beendigter Reaction löst sich das ganze Product in Wasser; auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure scheidet sich ein Oel ab, welches wiederholt in Wasser gelöst und durch Abdampfen wieder abgeschieden wird, so lange das Wasser noch auf Zusatz von Silbersalz sich trübt. Das reine Oel krystallisirt dann im Vacuum über Schwefelsäure; durch Auspressen der Krystalle zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Chlorsuccinsäure rein erhalten. Die Krystalle sind weiss, sehr sauer, und machen auf der Zunge einen weissen Fleck; die Säure löst sich in Alkohol und Aether, sie schmilzt bei 60° C., und bildet nach dem Erkalten eine farblose strahlig-krystallinische Masse; bei 75° C. stösst sie Dämpfe aus, die sich an kalten Körpern zu seidenartigen lockeren Prismen verdichten. Das chlorsuccinsaure Ammoniumoxyd ist ein asbestartiges, krystallinisches, nicht zerfliessliches Salz; es wird selbst in concentrirter Lösung nicht von den Metalllösungen gefällt. Das chlorsuccinsaure Silberoxyd, $AgO . C_6 H Cl_3 O_2 + HO$, scheidet sich als krystallinisches Magma ab, wenn eine concentrirte Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird.

3) Trockenes Ammoniakgas zersetzt den gechlorten Bernsteinäther unter starker Erhitzung; die etwas bräunlich gefärbte Masse lässt beim Behandeln mit reinem Aether Chlorammonium und etwas Paracyan zurück, während sich Chlorocarbethamid ($C_{10} Cl_7 H_6 N_2 O_3$) und chlorazosuccinsaures Ammoniumoxyd lösen; aus dem beim Abdampfen der ätherischen Lösung bleibenden Rückstand löst kaltes Wasser das letztere Ammoniaksalz auf, während das Chlorocarbethamid krystallinisch zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt werden kann. Durch Auflösen des chlorazosuccinsauren Ammoniaks und Fällen mit Salzsäure wird die Chlorazosuccinsäure gereinigt; nach nochmaligem Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, wird sie aus Alkohol krystallisirt. Ihre Formel ist nach Malaguti, $C_6 H Cl_3 N O_2$; Laurent hält diesen Körper für Chlorosuccinimid, das ist Succinimid, $C_8 H_4 O_4 . HN$, in welchem 4 H des Radicals durch 4 Cl ersetzt sind, er giebt ihm daher die Formel $C_8 Cl_4 O_4 . HN$ (s. unten).

Die Chlorazosuccinsäure krystallisirt in vierseitigen Säulen von sehr bitterem Geschmack, sie ist fast unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol oder Aether, sie schmilzt im Wasser bei 83° bis 85° C., trocken jedoch erst bei 200° C., für sich sublimirt sie aber schon bei 125° C. und fängt bei 150° C. an durch Zersetzung gelb zu werden. Die Chlorazosuccinsäure zersetzt die kohlensauren Salze; die concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes fällt die Kalksalze, die Silbersalze und Quecksilberoxydsalze weiss, die Kupferoxydsalze lillafarbig, sie fällt aber nicht die Baryt-, Magnesia-, Zinkoxyd- und Manganoxydulsalze. Das Silbersalz ist anfangs amorph, wird aber bald krystallinisch.

Das im Vacuum getrocknete chlorazosuccinsaure Ammoniumoxyd ist eine halb krystallinische, halb weiche Masse; beim Erwärmen auf 100° C. zerlegt das Salz sich unter lebhaftem Aufbrausen, durch entweichende Kohlensäure veranlasst; der Rückstand hinterlässt beim Behandeln mit Aether Chlorammonium, und aus der ätherischen Lösung erhält man das Amid einer neuen Säure, das Chlorosuccilamid = $C_4 Cl_3 O N H_2$, von Gerhardt für das Amid der Chlorsuccinsäure (Trichloracrylsäure) gehalten, wonach seine Formel $C_6 Cl_3 O_2 . H_2 N$ wäre

(s. unten), es krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 86° bis 87° C., destillirt bei höherer Temperatur, wie es scheint, unzersetzt über, löst sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Durch längeres Erhitzen des Amids mit Kali wird Ammoniak entwickelt und man erhält das Kalisalz der Chlorosuccilsäure, welche $C_4 Gl_2 HO_3$ sein muss. — Das neutrale Kalisalz dieser Säure fällt in concentrirter Lösung die Kupfer-, Silber- und Bleisalze und das Quecksilberchlorid; die Niederschläge sind in viel Wasser löslich.

4) Bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf frisch bereiteten Chlorbernsteinäther findet eine sehr lebhafte Reaction statt, es bilden sich die gleichen Producte, wie bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas.

Zur Erklärung der verschiedenen Umsetzungen des gechlorten Bernsteinäthers betrachtet Malaguti ihn als eine Verbindung von Chlorkohlensäureäther ($2\ C_4 Gl_5 O \cdot C_2 O_4$) mit einem hypothetischen Körper $C_6 Gl_3 HO_2$, welchen er Chlorosuccid nennt:

$$\underbrace{C_{16} Gl_{13} HO_8}_{\text{Gechlorter Bernsteinäther}} = \underbrace{C_{10} Gl_{10} O_6}_{\text{Chlorkohlensäureäther}} + \underbrace{C_6 Gl_3 HO_2}_{\text{Chlorosuccid.}}$$

Er nimmt nun an, dass durch Aufnahme der Elemente des Wassers sich der kohlensaure Aether in Ameisensäure, Kohlensäure und Salzsäure zersetze, während andererseits das Chlorsuccid dadurch in Chlorsuccinsäure ($HO \cdot C_6 Gl_3 HO_2$) übergeht.

Bei Einwirkung von Ammoniak bildet sich aus dem Chlorkohlensäureäther, unter Abgabe von Sauerstoff, Chlorcarbethamid und Chlorammonium, während dadurch das Chlorosuccid unter gleichzeitiger Aufnahme des Sauerstoffs in Chlorazosuccinsäure und Wasser umgeändert werde.

Beim Erhitzten bildet sich dann aus dem Chlorkohlensäureäther Kohlensäure, Chloraldehyd und Chlorkohlenstoff, während Chlorosuccid frei wird, es ist daher ursprünglich wohl in dem öligen Destillat (s. S. 995) enthalten, wird aber durch die Einwirkung des Wassers sogleich in Chlorsuccinsäure übergeführt (Malaguti).

Laurent und Gerhardt betrachten den gechlorten Bernsteinäther als $2\ C_4 Gl_5 O \cdot C_8 Gl_4 O_6$. Nach ihnen bildet sich dann bei Zersetzung mit Kalihydrat Trichloracetylsäure, Kohlensäure und Trichloracrylsäure (Chlorsuccinsäure) neben Salzsäure:

$$\underbrace{C_{16} Gl_{14} O_8}_{\text{Chlorbernsteinäther}} + 8\,HO = 2\,\underbrace{(HO \cdot C_4 Gl_3 O_3)}_{\text{Trichloressigsäure}} + C_2 O_4 + \underbrace{HO \cdot C_6 Gl_3 O_3}_{\text{Chlorsuccinsäure}} + 5\,HGl.$$

Alkohol wirkt dann ähnlich, nur bilden sich nicht freie Säuren, sondern die Aethylverbindungen von Trichloracetylsäure, Kohlensäure und Chlorsuccinsäure. Ammoniak bildet nach Laurent mit dem gechlorten Bernsteinäther neben Chlorammonium Trichloracetoxylamid und Chlorbisuccinamid:

$$\underbrace{C_{16} Gl_{14} O_8}_{\text{Chlorbernsteinäther}} + 7\,NH_3 = 2 \cdot \underbrace{(C_4 Gl_3 O_2 \cdot H_2 N)}_{\text{Trichloracetamid}} + \underbrace{C_8 Gl_4 O_4 \cdot HN}_{\text{Chlorbisuccinamid.}} + 4\,NH_4 Gl.$$

Gerhardt betrachtet das Chlorosuccid $= C_6 Gl_3 O_2 Gl$, als das Chlorid des in der Chlorsuccinsäure enthaltene Radicals $C_6 Gl_3 O_2$, der

empirischen Zusammensetzung nach ein Trichloracryl; ob die Chlorsuccinsäure von Malaguti eine Trichloracrylsäure ist, was Gerhardt vermuthet, verdient weiter untersucht zu werden.

Die Zersetzungsproducte des gechlorten Bernsteinäthers sind nicht genügend untersucht, um auch nur die empirische Formel festzustellen; es müssen also weitere Versuche vorausgehen, um die wahre Zusammensetzung auch nur mit einiger Sicherheit angeben zu können. Die Säure des gechlorten Bernsteinäthers scheint nicht mehr das Radical der Bernsteinsäure, Succinyl $C_8H_4O_4$, zu enthalten.

Bernsteinsaures Ammoniumoxyd, 1) neutrales: $2NH_4O.C_8H_4O_6$. Durch Abdampfen einer Lösung von Bernsteinsäure in starkem, überschüssigem Ammoniak und Verdunsten unter einer Glocke über gebranntem Kalk erhält man das neutrale Salz in durchsichtigen sechsseitigen Prismen. Es krystallisirt auch beim Abdampfen des Filtrats von basisch-bernsteinsaurem Bleioxyd, wenn dieses aus Bleiessig und bernsteinsaurem Ammoniak dargestellt ist (s. bernsteinsaures Bleioxyd basisches S. 999). Das neutrale bernsteinsaure Ammoniak ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, verliert an der Luft fortwährend Ammoniak, wodurch die Lösung dann sauer reagirt. Beim Erhitzen des trockenen Salzes entweicht zuerst Ammoniak, bei stärkerer Hitze bildet sich neben Wasser Bisuccinamid oder Succinimid (s. d. Art.). Das neutrale Ammoniaksalz dient in Lösung gewöhnlich zur Scheidung der Eisenoxydsalze von Eisenoxydul- oder Manganoxydulsalz (s. S. 988). Ein unreines bernsteinsaures Ammoniumoxyd ist im gelösten Zustande als *Liquor ammonii succinatus* oder *Liquor cornu cervi succinatus* in der Medicin gebräuchlich. Es wird durch Neutralisiren der unreinen, Brenzöl enthaltenden Bernsteinsäure, mit brenzlichem kohlensauren Ammoniak dargestellt, oder aus reiner Bernsteinsäure und Ammoniaksalz mit Zusatz von Bernsteinöl, und muss nach der von der betreffenden Pharmacopoe gegebenen Vorschrift bereitet werden.

Bernsteinsaures Ammoniumoxyd, 2) saures: $NH_4O.HO.C_8H_4O_6$. Man sättigt 1 Thl. Säure vollständig mit Ammoniak, setzt der Flüssigkeit noch 1 Thl. Säure hinzu und dampft bei gelinder Wärme ab; das Salz krystallisirt leicht in gut ausgebildeten, sechsseitigen Prismen des ein- und eingliedrigen Systems, es löst sich leicht in Wasser und Weingeist, ist an der Luft selbst bei 100° C. unveränderlich, über 100° C. wird es zersetzt, indem sich hauptsächlich wieder Succinimid bildet.

Bernsteinsaurer Baryt, neutraler: $2BaO.C_8H_4O_6$. Bernsteinsaures Natron in concentrirter Lösung fällt Chlorbarium sogleich, bei Anwendung verdünnter Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit, etwas schneller wenn man erhitzt; das Salz ist krystallinisch, in Wasser und in Bernsteinsäure sehr wenig löslich, leichter löslich in Essigsäure, besonders leicht in verdünnter Salz- oder Salpetersäure. — Das lufttrockene Salz enthält kein Krystallwasser, bei 200° C. erleidet es keine Veränderung. — Auch saure bernsteinsaure Alkalien fällen aus Barytlösungen neutrales Salz.

Bernsteinsaure Beryllerde wird durch Fällen eines Beryllerdesalzes mit bernsteinsaurem Natron erhalten; der Niederschlag ist weiss, in Wasser wenig löslich.

Bernsteinsaures Bleioxyd, neutrales: $2PbO.C_8H_4O_6$.

Digitized by Google

Bernsteinsaure Alkalien fällen die Bleisalze überhaupt, freie Bernsteinsäure fällt nur das essigsaure Bleioxyd, das neutrale wie das basische; in der Wärme entsteht der Niederschlag langsamer, wird aber deutlicher krystallinisch. Das Salz ist wenig in Wasser in Essigsäure und in Bernsteinsäure, leicht in Salpetersäure und in Kali löslich. Das lufttrockene Salz verliert selbst bei 250° C. kein Wasser.

Basisch bernsteinsaures Bleioxyd. Wir kennen mehrere solcher in Zusammensetzung und Verhalten verschiedener Salze; sie sind in Wasser und Weingeist unlöslich, in Kali und Salpetersäure löslich, Ammoniak entzieht ihnen Säure, Essigsäure bildet daraus durch Entziehung von Bleioxyd neutrales Salz.

1) $3\,PbO\,.\,C_8\,H_4\,O_6$. — Fällt man Bleiessig mit neutralem oder saurem bernsteinsauren Alkali in der Kälte, so entstehen etwas krystallinische Niederschläge von verschiedener Zusammensetzung. Fällt man aber Bleiessig mit einem bernsteinsauren Salz oder mit freier Bernsteinsäure in der Wärme, oder erhitzt man den in der Kälte entstandenen Niederschlag mit der darüber stehenden Flüssigkeit, so backt der Niederschlag zusammen und wird zähe und pflasterartig; nach dem Erkalten und Liegen an der Luft erhält man eine zerreibliche Masse, welche sich bei 100° C., ohne zusammen zu backen, trocknen lässt; sie verliert dann bei höherer Temperatur kein Wasser mehr.

2) $3\,PbO\,.\,C_8\,H_3\,O_5$. (?) — Dieses basische Bleisalz, welches die Bestandtheile des vorigen Salzes minus 1 Aeq. HO enthält, bildet sich jedesmal und ist von constanter Zusammensetzung, wenn man zu einer siedenden Lösung von Bleiessig eine kochende Lösung von vollkommen neutralem bernsteinsauren Ammoniak setzt, so lange, als der anfangs entstehende Niederschlag sich beim Umschütteln noch vollständig wieder löst; rührt man diese Flüssigkeit nun mit einem Glasstabe um, entweder sogleich oder nachdem sie bei Abschluss der Luft erkaltet ist, so trübt sie sich fast augenblicklich und es entsteht ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von basischem Bleisalz, welches Salz, wenn es einmal abgeschieden ist, sich auch beim Kochen nicht mehr in der überstehenden Flüssigkeit löst; es ist so unlöslich, dass bei Anwendung von hinreichend Ammoniaksalz die Mutterlauge kaum noch Spuren von Bleisalz enthält und beim Abdampfen des Filtrats für sich daraus neutrales bernsteinsaures Ammoniumoxyd krystallisirt, welches, einmal krystallisirt, bei 40° C. sich trocknen lässt, ohne Ammoniak zu verlieren. — Das basische Bleisalz hat im lufttrockenen Zustande die angegebene Zusammensetzung, es verändert sich noch nicht bei 220° C.; mit absolutem Alkohol und Schwefelwasserstoff erhält man reines Bernsteinsäurehydrat daraus.

3) $3\,PbO\,.\,C_8\,H_3\,O_5 + Aq.$ und $3\,PbO\,.\,C_8\,H_3\,O_5 + 2\,Aq.$ Wird eine Mischung von bernsteinsaurem Kali und Bleiessig erhitzt, so löst sich der anfangs entstandene pflasterartige Niederschlag (s. oben) bald grösstentheils auf, lässt man die abgegossene Flüssigkeit bei vollständigem Abschluss der Luft erkalten, so bilden sich zuweilen erst nach Wochen oder Monaten kleine oder grössere Krystalle von Wasser enthaltendem, basisch-bernsteinsaurem Bleioxyd. Aehnliche Krystalle bilden sich auch zuweilen aus der Mischung von bernsteinsaurem Ammoniak und Bleiessig (s. oben) beim langsamen Erkalten. Diese Krystalle, deren Darstellung nicht immer gelang, verlieren, nachdem sie zuerst über Schwefelsäure getrocknet sind, bei 100° C. 1 oder 2 Aeq.

Digitized by Google

Wasser, worauf ihr Gewicht sich dann auch nicht weiter bei 250° C. ändert.

Ueberbasisch-bernsteinsaures Bleioxyd: $6\,PbO\,.\,C_8\,H_4\,O_6$ und $5\,PbO\,.\,C_8\,H_4\,O_6$ oder $5\,PbO.C_8\,H_3\,O_5$. — Wird bernsteinsaures Bleioxyd mit überschüssigem Ammoniak behandelt, oder Bleiessig mit bernsteinsaurem Ammoniak bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak gefällt, so bilden sich sehr basische Bleisalze von verschiedenem Bleigehalte.

Bernsteinsaures Ceriumoxydul. Die Ceroxydulsalze werden durch bernsteinsaure Alkalien gefällt (nur essigsaures Ceroxydul wird vom bernsteinsauren Ammoniak nicht gefällt); der weisse käsige Niederschlag ist in Wasser, und selbst in wässeriger Bernsteinsäure kaum löslich, leicht aber in überschüssigen Mineralsäuren.

Bernsteinsteinsaures Chromoxyd. Grünes Chromchlorid wird durch essigsaures Natron nicht gefällt, auch beim Abdampfen von essigsaurem Chromoxyd mit Bernsteinsäure bildet sich kein Salz. Dagegen soll das blaue Chromoxydhydrat mit wässeriger Bernsteinsäure eine blaue Lösnng geben, welche beim Abdampfen eine amorphe, bei auffallendem Licht blaue, bei durchfallendem Licht rothe Masse giebt, aus welcher Wasser nur die überschüssige Bernsteinsäure löst.

Bernsteinsaures Chromoxydul: $2\,CrO\,.\,C_8\,H_4\,O_6 + 2\,HO$. Chromchlorür wird von bernsteinsaurem Natron gefällt; der scharlachrothe Niederschlag wird beim Trocknen im luftverdünnten Raum heller; stellenweise durch Oxydation blaugrün.

Bernsteinsaures Eisenoxyd: $Fe_2\,O_3\,.\,C_8\,H_4\,O_6$. Wird neutrales Eisenchlorid mit neutralem bernsteinsauren Alkali gefällt, so erhält man einen gelatinösen und aufgequollenen roth- oder zimmtbraunen Niederschlag, der sich nur schwierig absetzt, und auf dem Filter dasselbe bald verstopft, so dass er sich nicht vollständig auswaschen lässt. Dieser Niederschlag ist basisch bernsteinsaures Eisenoxyd; die überstehende Flüssigkeit enthält freie Säure, wie erklärlich. — Nach dem Trocknen ist der Niederschlag dunkel rothbraun, leicht zerreiblich und giebt zerrieben ein dunkel ziegelrothes Pulver, erst bei 180° C. verliert er alles Wasser. Dieses Salz ist in kaltem Wasser und in Weingeist unlöslich; siedendes Wasser löst besonders bei Gegenwart von Essigsäure oder Bernsteinsäure einen Theil desselben auf, ohne es zu zersetzen, denn das aufgelöste Salz hat wieder dieselbe Zusammensetzung wie der Rückstand. — Wird dem neutralen Eisenchlorid vor dem Fällen mit bernsteinsaurem Alkali essigsaures Natron zugesetzt so fällt bernsteinsaures Eisenoxyd als ein blassziegelrother, nicht gelatinöser Niederschlag, der sich gut absetzt und leicht filtriren lässt, und dann beim Auswaschen mit 60- bis 70grädigem Weingeist pulverig bleibt, beim Auswaschen mit Wasser jedoch sogleich gelatinös wird.

Dieses basische Eisensalz entsteht jedes Mal bei der Scheidung von Mangan- oder Eisenoxydulalzen von Eisenoxydsalzen mittelst bernsteinsauren Alkalis; da hierbei, wie gezeigt, freie Säure entsteht, so ist diese die Ursache, dass beim Auswaschen mit siedendem Wasser ein Theil des Niederschlags wieder gelöst wird, aber unverändert, ohne Zersetzung desselben in lösliches saures und unlösliches überbasisches Salz (Döpping).

Die Trennung des Eisenoxyds von Manganoxydul mittelst bernsteinsauren Alkalis ist hauptsächlich nur anwendbar, wenn dem Eisen-

Digitized by Google

oxydsalz (Eisenchlorid oder salpetersaures Eisenoxyd, nicht schwefelsaures Salz) nur eine geringe Menge Manganoxydulsalz beigemengt ist.

Wird frischgefälltes bernsteinsaures Eisenoxyd mit heissem oder kaltem Ammoniak übergossen, so wird der Niederschlag dunkler und weniger gelatinös, und nach dem Auswaschen bleibt ein überbasisches Eisensalz zurück, welches auf 1 Aeq. Säure über 15 Aeq. Eisenoxyd enthält.

Bernsteinsaures Eisenoxydul durch Fällen dargestellt ist ein graugrüner Niederschlag, der sich in Ammoniak und in Ammoniaksalzen theilweise löst; an der Luft oxydirt er sich rasch.

Bernsteinsaures Kadmiumoxyd: $2\,CdO.C_8H_4O_6$. Trägt man kohlensaures Kadmiumoxyd in eine heisse Lösung von Bernsteinsäure ein, so löst es sich zuerst auf, bei weiterem Zusatz fällt aber wasserfreies Salz als krystallinisch-körniger Niederschlag zu Boden; es ist in Wasser und Weingeist unlöslich, und selbst bei Zusatz von freier Bernsteinsäure wenig löslich.

Ein saures Salz ist nicht dargestellt.

Bernsteinsaures Kali, neutrales: 1) $2\,KO.C_8H_4O_6 + 4\,Aq.$ Durch Neutralisation von kohlensaurem Kali mit Bernsteinsäure und Krystallisation der Lauge bildet sich dieses Salz in undeutlichen Krystallen, es ist zerfliesslich, leicht löslich in Wasser und Weingeist, verliert sein Krystallwasser bei 100° C., ohne sich bei 200° C. weiter zu zersetzen.

2) $2\,KO.C_8H_4O_6 + Aq.$ Dieses Salz wird auf gleiche Weise wie das vorige dargestellt, es krystallisirt in rhombischen Tafeln, ähnlich dem chlorsauren Kali. Es ist luftbeständig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, verliert sein Krystallwasser bei 100° C. Die Umstände, unter welchen das erste oder das zweite Salz entsteht, sind nicht näher ermittelt.

Bernsteinsaures Kali, saures: 1) $KO.HO.C_8H_4O_6 + 4\,Aq.$ Versetzt man eine Lösung von neutralem Salz mit eben so viel Bernsteinsäure, als sie schon enthält, so bekommt man beim Abdampfen das saure Salz in undurchsichtigen sechsseitigen Prismen des 1- und 1gliedrigen Systems. Dieses Salz verwittert, es giebt bei 100° C. alles Krystallwasser ab, ist in Wasser und Weingeist löslich, färbt Lackmuspapier roth. Ueber 230° C. erhitzt, verflüchtigt sich ein Theil der Bernsteinsäure.

2) $KO.HO.C_8H_4O_6$. Zuweilen krystallisirt das saure Salz aus der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unmittelbar wasserfrei, und lufttrocken verändert es sein Gewicht dann auch nicht bei oder über 100° C.

3) $(KO.2\,HO)\,2.C_8H_4O_6 + 3\,Aq.$ Dieses vierfach saure Salz krystallisirt aus der Lösung des vorigen mit Bernsteinsäure versetzten Salzes; es verliert bei 100° C. 3 Aeq. Wasser und enthält dann nur noch 2 Aeq. basisches Wasser.

4) $(KO.2\,HO).2\,C_8H_4O_6$. Dieses Salz, von der Zusammensetzung des vorigen, wenn dieses bei 100° C. getrocknet ist, krystallisirt zuweilen bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei aus der Lösung; und verliert bei 100° C. nicht an Gewicht.

Beide Salze sind abnorm, indem sie auf 2 Aeq. Säure 1 Aeq. Kali und nur 2 Aeq. basisches Wasser enthalten.

Bernsteinsaurer Kalk, neutraler: 1) $2\,CaO.C_8H_4O_6 + 6\,Aq.$ Wenn man zu einer Lösung von Chlorcalcium bei gewöhnlicher oder

Digitized by Google

wenig höherer Temperatur eine Lösung von bernsteinsaurem Natron setzt, so bilden sich je nach der Concentration der Lösung schneller oder langsamer nadelförmige Krystalle, bleiben diese 24 Stunden in der Flüssigkeit, so verringern sie ihr Volumen, werden hart und dicht, aber haben noch dieselbe Zusammensetzung wie vorher. Dieses Kalksalz löst sich schwierig in Wasser und in Essigsäure, leichter in Bernsteinsäure oder in Salz- und Salpetersäure. Bei 100° C. verliert es etwa $^{5}/_{6}$ seines Wassers, das letzte $^{1}/_{6}$ geht erst über 150° C. vollständig fort. Bei der trockenen Destillation von neutralem Kalksalz bildet sich ein dunkelbraunes Oel von unangenehmem Geruch, welches bei wiederholter fractionirter Rectification ein bei 120° C. übergehendes dünnflüssiges farbloses Oel giebt, welches den unangenehmen Geruch des rohen Destillats grösstentheils verloren hat. D'Arcet nannte es Succinon [1]), und hält es für möglich, dass es aus Bernsteinsäure unter Verlust von Kohlensäure entstanden sei. Bei der Unreinheit der Substanz, die wahrscheinlich ein Gemenge ist, lässt sich nichts über ihre Natur sagen.

2) $2\,CaO\,.\,C_8\,H_4\,O_6 + 2\,HO$. Werden die Lösungen von bernsteinsaurem Natron und von Chlorcalcium kochend gemengt, so entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag von der angeführten Zusammensetzung. Schnell ausgewaschen und zwischen Papier getrocknet, bleibt er auch bei 100° C. unverändert, erst gegen 200° C. verliert er 2 Aeq. Wasser. Im feuchten Zustande nimmt er bald Wasser auf, und geht in das vorige Salz über.

Bernsteinsaurer Kalk, saurer: $CaO\,.\,HO\,.\,C_8\,H_4\,O_6 + 2\,HO$. Wenn man eine Lösung von Bernsteinsäure auf feingepulverten Marmor bei höchstens 50° bis 60° C. einwirken lässt, oder wenn das neutrale Kalksalz in verdünnter Salpetersäure in gelinder Wärme gelöst wird, so erhält man, besonders nach der ersten Weise, oft grosse, nadelförmige Krystalle von constanter Zusammensetzung. Das Salz ist in Wasser löslich, durch Erhitzen mit Wasser oder mit Weingeist wird es leicht zersetzt in neutrales Salz und in freie Säure.

Bernsteinsaures Kobaltoxydul ist ein pfirsichblüthrother in Wasser etwas löslicher Niederschlag.

Bernsteinsaures Kupferoxyd: $2\,CuO\,.\,C_8\,H_4\,O_6$. Man trägt nach und nach frischgefälltes kohlensaures Kupferoxyd in eine siedende wässerige Lösung von Bernsteinsäure, so dass diese in Ueberschuss bleibt. Das blaugrüne krystallinische Salz ist kaum in Wasser, selbst nicht mit Hülfe von Bernsteinsäure, löslich; doch fällen die bernsteinsauren Alkalien nicht die Kupferoxydsalze.

Bernsteinsaures Lithion: $2\,LiO\,.\,C_8\,H_4\,O_6$. Das Salz bildet sich beim vollständigen Sättigen von wässeriger Bernsteinsäure mit kohlensaurem Lithion und Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure. Es bildet grosse durchsichtige glasglänzende Krystalle, die oft bis zu einem halben Zoll im Durchmesser haben. Es löst sich leicht in Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol und Aether.

Bernsteinsaure Magnesia, neutrale. Wird kohlensaure

---

[1]) Bei der Elementaranalyse wurden 78,7 und 79,2 Kohlenstoff und 8,1 und 9,5 Wasserstoff erhalten, Zahlen, welche zu sehr differiren, um danach eine empirische Formel berechnen zu können. (Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVIII. p. 282.)

Digitized by Google

Magnesia in wässeriger Bernsteinsäure bis zur Sättigung gelöst, so erhält man eine neutrale Flüssigkeit, aus der beim Eindampfen oder bei längerem Stehen neutrales Magnesiasalz krystallisirt; es ist leicht löslich in Wasser; in der Zusammensetzung ist es sehr wechselnd, was theils von der Concentration der Flüssigkeit, theils von unbekannten Ursachen abhängt; zugleich zeigen die verschiedenen Salze auch sehr abweichende Eigenschaften.

1) $2\,MgO.C_8H_4O_6 + HO + 11\,Aq.$ Es krystallisirt aus den ziemlich concentrirten Flüssigkeiten in langen prismatischen, aber undeutlichen Krystallen, deren Grundform das Rhomboëder zu sein scheint; die Krystalle sind ziemlich hart, werden an der Luft trübe, ohne an Gewicht zu verlieren. Bei 100° C. verlieren sie nur 11 Aeq. ihres Krystallwassers, das letzte Wasser geht erst bei 200° C. fort.

2) $2\,MgO.C_8H_4O_6 + 11\,Aq.$ Aus einer sehr concentrirten Lösung von bernsteinsaurer Magnesia bilden sich zuweilen erst nach einigen Tagen diese Krystalle; sie lösen sich langsamer in Wasser als das vorige Salz und unterscheiden sich besonders auch durch ihre viel grössere Härte. Das Salz verwittert sehr langsam, und wird dann zerreiblich. Nachdem es bei 100° C. getrocknet ist, verliert es bei 200°C. kein Wasser mehr.

3) $2\,MgO.C_8H_4O_6 + 2\,HO + 8\,Aq.$ Aus einer ziemlich concentrirten Lösung hatte sich dieses Salz nach einigen Tagen als eine leicht zerbrechliche Kruste abgeschieden, das Salz ist vollkommen luftbeständig. Bei 100° C. verliert es $^4/_5$ seines Wassergehaltes, das letzte $^1/_5$ geht erst bei 200° C. fort.

Basisch bernsteinsaure Magnesia: $6\,MgO.C_8H_4O_6 + 3\,HO$. Man versetzt eine Lösung von bernsteinsaurer Magnesia mit Ammoniak, es bildet sich ein weisser pulveriger Niederschlag, der unlöslich in Wasser und Weingeist ist, sich aber leicht in Säuren löst. Das Salz verliert das Wasser erst bei 200° C.

Bernsteinsaures Magnesia-Kali: $MgO.KO.C_8H_4O_6 + 5\,Aq.$ Dieses Salz krystallisirt zuweilen aus einer Lösung von gleichen Mischungsgewichten von Magnesia- und Kalisalz; es krystallisirt in hexagonalen Doppelpyramiden, ist leicht in Wasser löslich, verändert sich in der Luft nicht, verliert sein Wasser aber bei 100° C., und das trockene Salz zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an. — Es gelingt nicht immer dieses Salz darzustellen.

Bernsteinsaures Manganoxydul: $2\,MnO.C_8H_4O_6 + 8\,Aq.$ Man löst kohlensaures Manganoxydul in der Wärme in wässeriger Bernsteinsäurelösung. Es bilden sich beim Verdampfen der Lösung amethystrothe Krystalle des 1- und 1gliedrigen Systems; sie sind leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist, sie werden durch Erwärmen bei 100° C. wasserfrei.

Bernsteinsaures Methyloxyd: $C_{12}H_{10}O_8 = (2\,C_2H_3O).C_8H_4O_6$. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man Bernsteinsäure in Holzgeist, und leitet durch die erwärmte Flüssigkeit Salzsäure; verjagt den grösseren Theil der Salzsäure im Wasserbade, trennt dann den Methyläther durch Zusatz von Wasser, und reinigt ihn ähnlich wie beim bernsteinsauren Aethyloxyd angegeben ist. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung fest, krystallinisch, sie schmilzt bei + 20° C.; diese Flüssigkeit hat ein specif. Gewicht von 1,118, sie erstarrt etwas unter 16° C., und siedet bei 198° C.; das specif. Gewicht des Dampfes

Digitized by Google

ist 5,05, eine Verdichtung von $C_{12} H_{10} O_8$ auf 4 Volumen entsprechend. Der Methyläther ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Das Lichtbrechungsvermögen des flüssigen Methyloxydsalzes ...

Bernsteinsaure Molybdänsäure. Beim Digeriren von Molybdänsäure mit Bernsteinsäure bildet sich eine klare Lösung, aus der beim Verdampfen sich gelbe Krystalle abscheiden.

Bernsteinsaures Natron, neutrales: $2 NaO . C_8 H_4 O_6 + 12 Aq$. Das Salz wird wie das Kalisalz dargestellt, es bildet häufig grössere Krystalle des 2- und 1gliederigen Systems, rhombische Prismen mit verschiedenen Combinationen. Sie sind meistens nur unvollständig ausgebildet, die Flächen zum Theil gekrümmt, das Salz krystallisirt zuweilen in nadelförmigen Krystallen. Es verwittert an der Luft, verliert sein Krystallwasser vollständig bei 100° C., und löst sich leich in Wasser und wässerigem Weingeiste.

Bernsteinsaures Natron, saures: 1) $NaO . HO . C_8 H_4 O_6 + 6 Aq$. Das Salz wird wie das saure Kalisalz dargestellt. Die Krystalle sind monoklinometrisch, mit abgestumpften scharfen und stumpfen Seitenkanten, nach der Richtung der Hauptaxe meistens verkürzt. Das Salz verwittert an der Luft, bei 100° C. geht alles Krystallwasser fort; es löst sich leicht in Wasser und Weingeist.

2) $NaO . HO . C_8 H_4 O_6 + 4 Aq$. Dieses Salz krystallisirt zuweilen aus der wie bei 1) dargestellten Lösung in verworrenen Krystallmassen, es verwittert nicht an der Luft.

3) $NaO . HO . C_8 H_4 O_6$. Dieses Salz krystallisirt aus einer Lösung von dem sauren Salz 1) in rhomboidischen Prismen, immer in Zwillingen. (Rammelsberg.) Die nähere Bedingung über die Bildung dieses wasserfrei krystallisirenden Salzes ist nicht angegeben.

Bernsteinsaures Nickeloxydul: $2 NiO . C_8 H_4 O_6 + 8 Aq$. Man löst frischgefälltes Nickeloxydulhydrat in wässeriger Bernsteinsäure in der Wärme; das Salz schiesst beim Verdampfen der Lösung in undeutlichen grünen Krystallen an; es ist löslich in Wasser, in Essigsäure und in Ammoniak, nicht in Weingeist. Bei 130° C. wird es wasserfrei.

Bernsteinsaures Quecksilberoxyd. Bernsteinsaures Natron fällt nicht das Quecksilberchlorid, aber das neutrale essigsaure Oxyd; der Niederschlag ist weiss pulverig. Auch beim Abdampfen von essigsaurem Quecksilberoxyd mit freier Bernsteinsäure, oder beim Digeriren von frisch gefälltem Oxyd mit dieser Säure, soll sich ein weisses unlösliches Salz bilden; doch wird ein Theil des Oxyds dabei zu Oxydul reducirt.

Aus einem Gemenge von Quecksilberchlorid mit bernsteinsaurem Natron scheiden sich beim Verdampfen seidenglänzende Nadeln ab, wahrscheinlich eine Verbindung des Metallchlorids mit dem Natronsalz.

Bernsteinsaures Quecksilberoxydul. Das salpetersaure Quecksilberoxydul wird durch bernsteinsaure Alkalien weiss gefällt; der Niederschlag enthält aber noch salpetersaures Salz beigemengt, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in freier Salpetersäure. Beim Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit überschüssigem Natronsalz bildet sich beim Auswaschen des weissen Niederschlags ein milchiges Filtrat, sobald alles bernsteinsaure Natron gelöst ist, und es bleibt dann ...es basisches Salz zurück.

Digitized by Google

Bernsteinsaures Silberoxyd: $2AgO.C_8H_4O_6$. Eine Lösung von Bernsteinsäure oder von bernsteinsauren Salzen fällt aus Silbersalzen weisses bernsteinsaures Silberoxyd; es ist wenig in Wasser, in Essigsäure oder Bernsteinsäure, leichter in Salpetersäure oder in Ammoniak löslich. Es färbt sich bei 150° C. sehr stark. Das lufttrockene Salz enthält kein Wasser.

Bernsteinsaurer Strontian: $2SrO.C_8H_4O_6$. Das wie das Barytsalz dargestellte Salz ist weiss, pulverig, schwer in Wasser, leichter in Säuren, selbst in Essigsäure und Bernsteinsäure löslich.

Bernsteinsaure Thonerde. Bernsteinsaures Natron fällt die Thonerdesalze; der Niederschlag in überschüssiger Bernsteinsäure gelöst, soll eine krystallisirbare Verbindung geben.

Bernsteinsaure Thorerde. Ein weisses unlösliches Salz durch Digeriren von Thorerdehydrat mit wässeriger Bernsteinsäure, oder durch Fällen der Thorerdesalze mit bernsteinsaurem Natron erhalten.

Bernsteinsaures Uranoxyd: $2Ur_2O_3.C_8H_4O_6 + HO + Aq$. Man erhält dieses hellgelbe Salz, wenn man eine Lösung von 4 Thln. krystallisirtem salpetersauren Uranoxyd mit 1 Thl. gelöster Bernsteinsäure versetzt, zur Trockne verdampft, und mit wenig Wasser auswäscht. Oder man versetzt eine Lösung von salpetersaurem Uranoxyd mit einer Lösung von saurem bernsteinsauren Natron, beim Abdampfen scheidet sich das Salz in schönen gelben Krystallen ab. Das bernsteinsaure Uranoxyd ist gelb, in Wasser sehr wenig löslich, durch heisses Wasser wird ihm Säure entzogen, in Alkohol ist es unlöslich. Es verliert 1 Aeq. Wasser erst bei 230° bis 240° C.

Bernsteinsaures Uranoxyd-Kali: $2(2Ur_2O_3.C_8H_4O_6) + 2KO.C_8H_4O_6 + 2HO$. Man stellt dieses Doppelsalz dar durch Abdampfen von einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd, welche mit überschüssigem neutralen bernsteinsauren Kali versetzt ist, es scheidet sich dann als ein hellgelbes schweres Salz aus, welches durch Auswaschen mit Wasser oder besser mit Alkohol gereinigt wird. Oder besser, man fällt salpetersaures Uranoxyd mit kaustischem Kali, wäscht den Niederschlag ziemlich vollständig aus, und vertheilt ihn noch feucht in einer Lösung von überschüssiger Bernsteinsäure, beim Digeriren damit wird der Niederschlag zuerst gelatinös schleimig, dann dicht und hellgelb; man dampft dann zur Trockne ab, und wäscht mit warmem Alkohol aus. Das Doppelsalz ist hellgelb, nicht krystallinisch, es ist nicht in Wasser löslich, wird aber durch längeres Auswaschen besonders mit warmem Wasser zersetzt, indem sich Kalisalz löst und ein basisches Uransalz zurückbleibt. Das Salz verliert erst bei 220° C. 2 Proc. = 1 Aeq. Wasser.

Bernsteinsaures Uranoxyd-Natron: $2(2Ur_2O_3.C_8H_4O_6) + 2NaO.C_8H_4O_6 + 2HO$. Es wird wie das Kalisalz am besten aus Uranoxyd-Natron und Bernsteinsäure und Auswaschen mit Alkohol dargestellt. Es hat analoge Zusammensetzung und Eigenschaften wie das Kalisalz (Fehling.)

Wahrscheinlich bilden bernsteinsaurer Kalk und Baryt mit bernsteinsaurem Uranoxyd ähnliche Doppelsalze wie das Kali- und Natronsalz.

Bernsteinsaures Wismuthoxyd. Beim Digeriren von Bernsteinsäure mit Wismuthoxydhydrat soll sich ein unlösliches Salz bilden, zugleich aber etwas Metalloxyd in Lösung gehen.

Digitized by Google

Bernsteinsaure Yttererde: $2YO.C_8H_4O_6 + 8HO + 4 Aq.$ Bernsteinsaures Natron fällt die nicht zu verdünnten Yttererdesalze; der Niederschlag ist weiss und krystallinisch, er löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser. Das Salz verliert bei 100° C. 4 Aeq. Wasser.

Bernsteinsaures Zinkoxyd: $2ZnO.C_8H_4O_6$. Man trägt in eine siedende Lösung von Bernsteinsäure frisch gefälltes kohlensaures Zinkoxyd langsam ein, doch wie beim Kupfersalz mit der Vorsicht, dass Säure überschüssig bleibt. Es bildet sich dann ein wasserfreies Salz, schwer löslich in Wasser und in Bernsteinsäure, doch leicht löslich in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren.

Bernsteinsaures Zinnoxyd. Ein weisser unlöslicher Niederschlag.

Bernsteinsaures Zinnoxydul. Ein unlösliches Salz, welches beim Fällen des neutralen Zinnoxydulsalzes mit bernsteinsaurem Alkali, wie beim Digeriren von Zinnoxydulhydrat mit Bernsteinsäure sich bilden soll.

Bernsteinsaure Zirkonerde. Weisses unlösliches Salz durch Fällen von Zirkonerdesalz mit bernsteinsaurem Alkali. *Fe.*

Bernstein, schwarzer. So wird zuweilen unpassender Weise eine schwarze muschelige Braunkohle bezeichnet, die sich wie Bernstein verarbeiten lässt, aber sonst in keiner Beziehung zu demselben steht.

Bernsteinschwefelsäure, Bernsteinunterschwefelsäure, Sulfobernsteinsäure. Doppelsäure aus Schwefelsäure und Bernsteinsäure sich bildend, von Fehling[1]) entdeckt und (1841) beschrieben. Die empirische Formel des Hydrats ist wahrscheinlich im trockenen Zustande $C_8H_6S_2O_{14}$; die krystallisirte Säure enthält, wie es scheint, 4 Aeq. Wasser. Man kann die Säure als eine gepaarte Schwefelsäure, oder als Unterschwefelsäure enthaltend betrachten. Nach Fehling ist die Säure wahrscheinlich eine vierbasische, und ihre Formel $4HO.C_8H_2O_4.S_2O_6$; wenn die Bernsteinsäure zweibasisch ist, so ist diese Doppelsäure dreibasisch und ihre Formel dann $3HO.C_8H_3O_5.S_2O_6$, und im krystallisirten Zustande $3HO.C_8H_3O_5.S_2O_6 + 4$ aq. Nach der Gerhardt'schen Bezeichnung ist die trockene Säure $\left.\begin{matrix}C_8H_3O_2.S_2O_6\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ oder $\left.\begin{matrix}C_8(H_3.S_2O_4)O_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$.

Die Bernsteinschwefelsäure bildet sich durch Zusammentreten der Elemente von Bernsteinsäurehydrat mit wasserfreier Schwefelsäure unter Abscheidung der Elemente von 1 Aeq. Wasser, welches als Hydratwasser mit der neu entstandenen Säure verbunden bleibt:

$$\underbrace{2HO.C_8H_4O_6}_{\text{Bernsteinsäure}} + 2SO_3 = \underbrace{3HO.C_8H_3O_5.S_2O_6}_{\text{Bernsteinschwefelsäure.}}$$

Zur Darstellung von Bernsteinschwefelsäure leitet man Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in einen Kolben, in welchem trockene oder wasserfreie Bernsteinsäure enthalten ist. Es ist nothwendig, den Kolben gehörig abzukühlen, da die Absorption unter bedeutender Wärme-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 285; Bd. XLIX, S. 203.

Digitized by Google

ntwickelung vor sich geht. Die Bernsteinsäure löst sich und verwanelt sich in eine braune, zähe, durchsichtige Masse, ohne dass, bei Anrendung von reiner Bernsteinsäure, schweflige Säure frei wird. Enthält ie Bernsteinsäure empyreumatisches Oel, so wird allerdings schweflige äure gebildet und die Masse wird fast ganz schwarz und undurchichtig. Beim Verdünnen der Masse mit Wasser scheidet sich häufig er grösste Theil der Bernsteinsäure wieder unverändert ab; man verindert dies entweder durch 24stündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher 'emperatur oder durch Erwärmen der Masse auf 40° bis 50° C.

Der Auflöung setzt man, zur Entfernung der freien Schwefelsäure, ohlensauren Baryt oder kohlensaures Bleioxyd zu, bis die Flüssigkeit hlorbarium oder salpetersauren Baryt nicht mehr fällt, schlägt das 'iltrat mit essigsaurem Baryt oder Bleioxyd nieder und zerlegt das reine arytsalz durch verdünnte Schwefelsäure (wobei man jeden Ueberschuss er letzteren sorgfältig vermeidet) oder das wohlausgewaschene Bleialz mittelst Schwefelwasserstoff. Man kann auch die Flüssigkeit nach bscheidung der freien Schwefelsäure vor dem Fällen des bernsteinchwefelsauren Salzes zuerst nahezu mit Ammoniak neutralisiren; bei er Darstellung des Bleisalzes muss die Flüssigkeit jedoch immer twas sauer bleiben, um etwa noch unzersetzte Bernsteinsäure aufgelöst u halten.

Durch Verdampfen des farblosen, die freie Säure enthaltenden Filats im luftleeren Raume (nicht im Wasserbade) erhält man einen Syap, aus dem sich die Bernsteinunterschwefelsäure nach und nach in arzenförmigen, nicht völlig trocken zu erhaltenden, aus der Luft schnell 'euchtigkeit anziehenden Krystallen abscheidet, welche nach einer Beimmung annähernd 4 Aeq. Krystallwasser enthalten.

Die Bernsteinschwefelsäure löst sich sehr leicht in Wassser und lkohol, schmeckt stark sauer, verbreitet beim Erhitzen nicht die erickenden Dämpfe der Bernsteinsäure und zersetzt sich unter Rückıssung einer schwer verbrennlichen Kohle. Beim Erhitzen in wässerier concentrirter Lösung wird sie zerlegt. *Fe.*

Bernsteinschwefelsaure Salze, Bernsteinunterchwefelsaure oder sulfobernsteinsaure Salze[1]). Die Bernsteinhwefelsäure ist eine starke Säure, sie neutralisirt die Basen vollständig nd zersetzt die kohlensauren wie die essigsauren Salze. Die Säure verindet sich mit 1, 2, 3 oder 4 Aeq. Metalloxyd RO; wird die Säure wie ewöhnlich als eine dreibasische angesehen, so sind diese Salze: dreiıchsaure $= (RO.2HO)C_8H_3O_5.S_2O_6$; anderthalbfach-saure $= (2RO.HO)C_8H_3O_5.S_2O_6$; neutrale $= 3RO.C_8H_3O_5.S_2O_6$, und asische $3RO.C_8H_3O_5.S_2O_6 + RO$; diese Bezeichnungsweise ist als ie gewöhnliche hier gebraucht. Wird die Säure, nach Fehling, als ierbasisch betrachtet, so sind die Salze: $n\,RO + x\,HO\ C_8H_2O_4.S_2O_6$ [2]). fur von den Bleisalzen ist bis jetzt ein mit 4 Aeq. PbO bekannt, alle nderen Salze enthalten 1, 2 oder 3 Aeq. Oxyde.

Die Bernsteinsäure bildet mit den Alkalien saure und neutrale alze, beide löslich; die freie Säure fällt die essigsauren Salze von Baγt, Bleioxyd und Silberoxyd, aber nicht deren salpetersaure Salze; die

---

[1]) Literatur, s. bei Bernsteinschwefelsäure — [2]) $n + x = 4$; $x = 0$ der $= 1$ oder 2 oder 3.

Digitized by Google

neutralen bernsteinschwefelsauren Alkalien fällen auch die letzteren Verbindungen von Blei- und Silbersalz, aber sie fällen nicht die Salze von Manganoxydul, Kupferoxyd, Eisen-, Nickel- und Kobaltoxydul. Da die essigsauren Salze von Baryt oder Bleioxyd durch freie Bernsteinschwefelsäure, aber nicht durch freie Bernsteinsäure gefällt werden, so kann die erstere dadurch von der letzteren leicht gereinigt werden. Die bernsteinschwefelsauren Alkalien hinterlassen beim Glühen ein Gemenge von schwefelsaurem und schwefligsaurem Alkali.

Bernsteinschwefelsaures Ammoniumoxyd, $3\,NH_4O . C_8H_3O_5 . S_2O_6 + 2$ Aq. (wenn in gelinder Wärme getrocknet). Das Salz erhält man, wenn eine syrupdicke Auflösung der Säure unter eine Glocke mit Ammoniak gebracht und dann noch längere Zeit der Einwirkung des Gases ausgesetzt wird, als eine feste, krystallinische, fast trockene Masse, die im Vacuum ganz trocken wird und eine schwach saure Reaction annimmt.

Bernsteinschwefelsaurer Baryt, $3\,BaO . C_8H_3O_5 . S_2O_6$ (bei 100° C. getrocknet). Das Salz wird dargestellt durch Fällung von essigsaurem Baryt mit freier Bernsteinschwefelsäure, oder von Chlorbarium oder salpetersaurem Baryt mittelst eines neutralen bernsteinschwefelsauren Alkalis. Das noch feuchte Salz ist nur in einem grossen Ueberschuss von Essigsäure, dagegen leicht in Salzsäure oder Salpetersäure löslich.

Das Barytsalz löst sich in freier Bernsteinschwefelsäure; beim Abdampfen der sauren Lösung im Vacuum bilden sich Krystalle, wahrscheinlich von dreifach-saurem Salz.

Bernsteinschwefelsaures Bleioxyd 1) $3\,PbO . C_8H_3O_5 . S_2O_6 + 3$ Aq. Das Salz fällt nieder, wenn die freie Bernsteinschwefelsäure, wie sie bei der Darstellung der Säure nach dem Abscheiden der freien Schwefelsäure mit kohlensaurem Blei erhalten ist, mit neutralem essigsauren Blei versetzt wird. Das Salz ist weiss oder etwas gelblich, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salpetersäure und überschüssiger Bernsteinschwefelsäure, sowie in Salzsäure bei Zusatz von Wasser, es löst sich nicht in Essigsäure, besonders wenn es vorher getrocknet war, sobald dann aber Ammoniak zugesetzt wird, erhält man eine klare Lösung.

2) $4\,PbO . C_8H_2O_4 . S_2O_6 + 4$ Aq. oder $4\,PbO . C_8H_3O_5 . S_2O_6 + 4$ Aq. (?). Das Salz bildet sich beim Fällen mit neutralem essigsauren Blei, wenn die freie Säure zuerst nahezu oder ganz mit Ammoniak oder einem anderen Alkali neutralisirt war. Wird das Kalisalz mit 3 Aeq. Kali zuerst mit Ammoniak bis zur neutralen Reaction versetzt, dann durch essigsaures Blei gefällt, so ist die über dem Niederschlage des Salzes mit 4 PbO stehende Flüssigkeit deutlich sauer.

Dieses Salz verhält sich im Wesentlichen wie das vorige, es verliert schon unter 100° C. alles Wasser. Essigsäure entzieht dem trockenen Salz beim Kochen 1 Aeq. Bleioxyd und hinterlässt das vorige Salz. Nach Fehling ist das Salz ein neutrales, da es aus einer neutralen oder selbst noch sauren Flüssigkeit auf Zusatz von neutralem essigsauren Blei niederfällt; getrocknet hat es die Formel $4\,PbO . C_8H_2O_4 . S_2O_6$; danach wäre die Bernsteinschwefelsäure überhaupt eine vierbasische Säure, und die wasserfreie Säure $= C_8H_2O_4 . S_2O_6$. Berzelius und Gerhardt halten das Salz für ein basisches und nehmen seine Zusammensetzung in trockenem Zustande $= 3\,PbO . C_8H_3O_5 . S_2O_6 + PbO$; diese Formel passt jedenfalls weniger zu den gefundenen Zah-

Digitized by Google

len als die andere, besonders ist danach der bei zahlreichen Versuchen gefundene Bleioxydgehalt immer um mehr als 1 Proc. zu hoch[1]), während man in der schwach sauren Flüssigkeit doch keine Einmengung von Bleioxyd oder basisch-essigsaurem Bleioxyd annehmen kann. Weitere Untersuchungen wären hier von Interesse.

Bernsteinschwefelsaures Kali. Wird die freie Säure mit so viel kohlensaurem Kali versetzt, dass die Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch reagirt, so giebt die im Vacuum zur Syrupsconsistenz abgedampfte Flüssigkeit beim Stehen über Schwefelsäure nach einigen Tagen wenige und sehr leicht zerfliessende Krystalle von einem Salze, welches wahrscheinlich 4 Aeq. Kali enthält.

3) Neutrales Salz: $3KO.C_8H_3O_5.S_2O_6 + 5Aq$. Wird der concentrirten syrupartigen neutralen Lauge noch etwas freie Säure hinzugefügt, so erstarrt sie zu einem krystallinischen Brei, aus welchem beim Umkrystallisiren sich reines Salz mit 3 Aeq. Kali abscheidet. Das Salz zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, ohne aber zu zerfliessen; in absolutem Alkohol ist es so gut wie unlöslich, in 80procentigem Weingeist nur wenig, in Wasser leicht löslich; die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Es enthält 5 Aeq. Wasser, von denen 2 Aeq. im Vacuum über Schwefelsäure, 3 weitere aber bei 100° C. ausgetrieben werden können.

Anderthalbfach-saures Salz: $(2KO.HO).C_8H_3O_5.S_2O_6 + 4Aq$. Dieses Salz bildet sich, wenn der Lösung des vorigen Salzes noch Säure zugesetzt wird. Das Salz krystallisirt leichter, als das neutrale Salz, zieht nicht Feuchtigkeit an der Luft an, es löst sich leicht schon in kaltem Wasser, in jeder Menge beim Sieden. Im Vacuum verliert es 1 Aeq. Wasser, in gelinder Wärme ein zweites Aequivalent, bei 100° C. getrocknet, ist es wasserfrei. Beim Glühen des trockenen Salzes im Tiegel hinterlässt es ein Gemenge von schwefelsaurem und schwefligsaurem Kali.

Bernsteinschwefelsaurer Kalk: $(2CaO.HO).C_8H_3O_5.S_2O_6$ (bei 100° C. getrocknet). Gepulverter Marmor löst sich leicht in der wässerigen Bernsteinschwefelsäure, doch bleibt die Flüssigkeit auch bei Ueberschuss von Kalkcarbonat sauer. Beim Abdampfen bleibt das Salz zurück; es lässt sich nicht krystallisiren, löst sich leicht in Wasser, ist aber unlöslich in gewöhnlichem Alkohol.

Bernsteinschwefelsaure Magnesia lässt sich wie das Kalksalz darstellen, das Salz ist leicht löslich, aber nicht krystallisirbar.

Bernsteinschwefelsaures Natron lässt sich aus dem Barytsalz durch Zersetzen mit schwefelsaurem Natron und Behandeln der trockenen Salzmasse mit Weingeist darstellen. Es krystallisirt schwieriger als das Kalisalz, ist leicht löslich in Wasser und in gewöhnlichem Weingeist.

Bernsteinschwefelsaures Silberoxyd. Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird von Bernsteinschwefelsäure erst bei Zusatz von Ammoniak gefällt, der Niederschlag ist weiss; beim Auswa-

[1]) Der nach jeder der Formeln sich berechnende Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff (7,9 und 7,8 Kohlenstoff, 0,33 und 0,48 Wasserstoff) differirt nicht so bedeutend, dass die Elementaranalyse hier bestimmte Entscheidung giebt; dagegen ist der Gehalt an Bleioxyd um mehr als 1 Proc. verschieden (72,3 und 73,4 Proc.), die Bestimmungsmethode als schwefelsaures Bleioxyd macht aber eine grössere Genauigkeit möglich; die untersuchten Salze enthielten immer zwischen 73,0 und 73,1 Bleioxyd; s. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd XLIX, S. 203.

Digitized by Google

schen wird er zersetzt, indem er sich dunkelgrün färbt; der Gehalt an Silberoxyd in diesem zersetzten Salz wechselt. *Fe.*

Bernsteinspiritus hat man die bei der trockenen Destillation von Bernstein neben dem Oel übergehende Essigsäure, Bernsteinsäure, brenzliches Oel u. s. w. enthaltende Flüssigkeit genannt.

Berthierin. Ueber diese von Beudant als Species aufgestellte Substanz, welche, nach seiner Angabe, kleine Körner bildet, die sich im Aeusseren oft nicht von solchen des Brauneisenerzes oder des Eisenspathes unterscheiden, lässt sich nicht mit Bestimmtheit entscheiden, ob es eine eigene Species oder ein Gemenge ist. Berthier nämlich fand 48,5 Proc. Berthierin im Gemenge mit 11,0 Proc. kohlensaurem Kalk und 40,3 Proc. kohlensaurem Eisenoxydul, und für den Berthierin selbst 12,4 Kieselsäure, 74,7 Eisenoxydul, 7,8 Thonerde, 5,1 Wasser.

Ein eben so benanntes Mineral von Hayanges bei Metz von graulich grüner oder leberbrauner Farbe mit gelbem Striche zeigte sich, unter der Loupe betrachtet, als ein oolithisches Gestein, wo eine grünliche amorphe Grundmasse zahllose, kleine, plattgedrückte Nierchen von Brauneisenerz enthält, die zerdrückt den Strich der ganzen Masse gelb erscheinen lassen. Das Cement ist in Schwefelsaüre löslich. Die kleinen Nierchen enthalten im Inneren gelben Eisenocher. Das beigemengte Carbonat, an sich nicht sichtbar, war nicht von Bedeutung, da das anfänglich bemerkbare Brausen mit Salzsäure bald fast ganz aufhörte und mehr auf Kosten des lockeren Zustandes und der hinausgetriebenen Luft kommt, die Stückchen auch in dieser Säure nicht zerfallen. Auch das Verhalten beim Glühen zeigte, dass die Körner Brauneisenerz sind [1]. *K.*

Berthierit, Haidingerit, ein von W. Haidinger nach dem französischen Chemiker Berthier benanntes, bei Chazelles in der Auvergne in Frankreich auf einem Gange im Gneiss vorkommendes Mineral, welches krystallinisch stengelig abgesonderte derbe Partien bildet und nach mehreren Richtungen undeutliche Blätterdurchgänge zeigt. Es ist eisenschwarz oder dunkel stahlgrau, metallisch glänzend, undurchsichtig; Härte = 2,0 bis 3,0, specif. Gewicht = 4,284. Vor dem Löthrohr auf Kohle leicht schmelzbar, Antimonrauch und Beschlag gebend und eine schwarze, magnetische Schlacke hinterlassend. In Salzsäure auflöslich, leichter in Salpetersalzsäure. Aus der Analyse von Berthier [2] ergiebt sich die Formel $3\,FeS\,.\,2\,SbS_3$. Aehnliche Verbindungen haben sich auch an anderen Orten gefunden und da ihre Eigenschaften wenig abweichend sind, so hat man sie bis jetzt gleichfalls Berthierit genannt, was jedoch eigentlich falsch ist, weil die Zusammensetzung abweicht. So entspricht das von der Grube Martouret, unweit Chazelles, nach Berthier's Analyse der Formel $3\,FeS\,.\,4\,SbS_3$, das von Anglar, im Departement de la Creuse, nach desselben Analyse der Formel $FeS\,.\,SbS_3$. Dem letzteren nähert sich ein ähnliches Mineral von der Grube Neue Hoffnung Gottes zu Bräunsdorf in Sachsen [3]) welches, nach Rammelsberg [4]), wenig abweicht und mangenhaltig ist. Nach einer Analyse C. v. Hauer's [5]) kommt es der zweiten Formel am nächsten.

---

[1]) Kenngott's Uebersicht 1853, S. 135. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXV, p. 351. — [3]) Erdmann's u. Schweigger-Seid. Journ. Bd. IV, S. 279. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XL, S. 153. — [5]) Kenngott's Uebersicht 1853, S. 124.

Digitized by Google

Auch J. v. Pettko[1]) analysirte einen Berthierit von Aranyidka in Ober-Ungarn und stellte die Formel $FeS . SbS_3$ auf. Ein anderes von Lahaye im Departement des Niederrheines nähert sich, nach A. Daubrée[2]), dem von Anglar. *K.*

Bertholletia excelsa, ein hoher in Brasilien einheimischer Baum, zu der Lecythideae gehörig, dessen grosse runde vierfächerigen Früchte eine 3 bis 5 Zoll dicke Samenkapsel bilden, die 16 bis 20 Kerne, die brasilianischen Kastanien oder Paranüsse, enthalten. Diese sind 1 Zoll lang, zeigen eine unregelmässige dreiseitige Gestalt, und enthalten in einer wenig dicken holzigen Schale einen weissen mit einer bräunlichen Substanz bedeckten Kern. In dem Kern findet sich neben wenig Zucker und Gummi 50 Proc. fettes Oel, blassgelb, geruchlos, bei 0° erstarrend, es enthält Stearin, Palmitin und Elain (Caldwell[3]). *Fe.*

Berthollimeter ward Berthollet zu Ehren der Apparat genannt, welcher diente, die Stärke einer Chlorlösung mittelst titrirter Indigolösung in einem graduirten Glasrohr zu bestimmen.

Bertramwurzel, *Radix pyrethri*, von *Anthemis Pyrethrum L.* Familie der Compositae. Diese Wurzel enthält nach John:

Flüchtiges, fast geruchloses Oel u. Camphor	Spur
Scharfes, weiches Harz	1,1
Bitteres Extract	11,1
Gummi	20,0
Inulin	40,0
Holz mit etwas in Kali löslicher Substanz	25,0
Wasser, einige Salze und Verlust	2,8.

Gautier fand darin neben einer Spur flüchtiges Oel:

Weiche, fett- oder harzartige Substanz	5
Extractartigen Farbstoff	14
Gummi	11
Inulin	33
Holzfaser	35
Chlorcalcium, Verlust	2.

Nach Koene's Analyse enthält die Bertramwurzel:

Braune, harzartige, in Aetzkali unlösl. Substanz	0,9
Dunkelbraunes, scharfes, in Kali lösliches Oel	1,6
Gelbes, in Kali lösliches Oel	0,3
Gummi	9,4
Inulin	57,6
Salze	7,6
Pflanzenfaser	19,8
Spuren von Gerbsäure und Verlust	2,6.

Die Bertramwurzel ist bekannt wegen ihrer Schärfe, in Folge deren sie stark speichelerregend wirkt. Diese Wirkung wird, nach Koene, von der braunen, harzähnlichen Substanz hervorgebracht, die in Wasser unlöslich, in Aether und starkem Alkohol aber löslich ist.

---

[1]) Ebend. 1844 bis 1849, S. 236 — [2]) Ebendaselbst 1852, S. 105.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 120.

Digitized by Google

Parisel's Pyrethrin oder Bertramwurzelharz ist ein Gemeng- dieses Körpers mit den beiden Oelen. *Wp.*

Beryll (Smaragd, Aquamarin, dirhomboëdrischer Smaragd, Eméraude, Emerald) heisst als Mineralspecies das hexagonal krystallisirende Beryll-Thonerde-Silicat, welches vorherrschend prismatische Gestalten durch ∞P, zum Theil mit $\infty P2$ bildet, deren Enden meist die Basisflächen zeigen. Oft ist daran auch die hexagonale Pyramide mit den Endkanten $= 151^0\ 5'$ und mit den Seitenkanten $= 59^0\ 53'$ und noch andere untergeordnete Gestalten. Die Prismenflächen sind oft vertical gestreift. Die Krystalle sind aufgewachsen, eingewachsen oder zu stengligen Aggregaten verwachsen, sie sind ziemlich deutlich spaltbar, parallel oP, der Bruch ist muschelig bis uneben. Die gewöhnlichste Farbe ist die grüne, die bei einer Varität smaragdgrün durch etwas Chromoxyd, sonst durch Eisenoxyd bedingt wird und dann gelb- bis blaugrün ist, auch finden sich Berylle gelb, blau, rosenroth oder farblos. Der Glanz ist glasartig, die Durchsichtigkeit in höheren Graden vorherrschend, zum Theil durch zahlreiche Risse und Sprünge verkümmert, bis herab zum Durchscheinen an den Kanten; Strich weiss, spröde, Härte $= 7{,}5$ bis 8, specif. Gewicht $= 2{,}67$ bis $2{,}76$. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $Be_2O_3 . 2SiO_3 + Al_2O_3 . 2SiO_3$. Lewy[1]) fand ausserdem 0,1 Proc. organische Substanz, wahrscheinlich im Kohlenwasserstoff. Vor dem Löthrohre für sich schwer schmelzbar, an den Kanten zu trübem blasigen Glase, mit Borax zu klarem Glase, mit Phosphorsalz kein Kieselskelett gebend, in Säuren unlöslich. Als Varietät unterscheidet man den Smaragd wegen seiner smaragdgrünen Farbe von anderen, die nicht durch Chromoxyd gefärbt sind, unter denen die blaugrünen Aquamarine heissen. Undurchsichtige oder vielmehr an den Kanten durchscheinende Beryll von unreinen Farben sind oft ziemlich gross, so die von Langenbielau in Schlesien, Limoges in Frankreich, Bodenmais in Baiern. Die grössten haben sich bis jetzt zwischen dem Connecticut und Marimac bei Crafton in Nordamerika gefunden, 4' bis 6' lang, 2 bis 3000 Pfund schwer. Die Smaragde kommen aus Peru und von Katharinenburg in Sibirien, minder schöne liefert auch das Heubachthal im Salzburgischen. Schöne Berylle finden sich am Ural, im Ilmengebirge bei Nertschinsk in Sibirien, in Irland, Brasilien u. s. w.

Schörlartiger Beryll wurde früher der zum Topas gehörige Pyknit genannt. *K.*

Beryllerde s. **Berylliumoxyd**.

Beryllerdehydrat s. **Berylliumoxydhydrat**.

Beryllium. Radical der Beryllerde. Von Wöhler (1828) zuerst dargestellt. Atomgewicht $= 7{,}0$ ($87{,}5$ wenn $O = 100$). Wird Beryllerde $= BeO$ genommen, so ist $Be = 4{,}66$ (oder $58{,}3$). Zeichen: Be (oder G).

Die Reduction des metallischen Berylliums geschieht, nach Wöhler[2]), aus Berylliumchlorid durch Kalium, genau auf dieselbe Art, wie die des Aluminiums (s. dieses). Sie geht in einem Augenblick und unter höchst starker Feuerentwickelung vor sich. Nach dem völligen Er-

[1]) Annal. de chim. et phys. (3) T. LIII, p. 5. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XIII. S. 577.

Digitized by Google

alten bringt man die geschmolzene graue Masse in eine grosse Menge Wassers, wobei sich das gebildete Chlorkalium auflöst und das Beryllium als ein schwarzgraues Pulver sich abscheidet, welches man abfiltrirt, auswäscht und trocknet.

In diesem Zustande bildet das Beryllium ein dunkelgraues Pulver, welches ganz das Ansehen eines im feinzertheilten Zustande gefällten Metalls hat. Unter dem Polirstahl nimmt es dunklen Metallglanz an. Bei der heftigen Hitze, die im Moment seiner Reduction entsteht, nimmt es keine Art von Zusammenhang an.

Neuerdings hat Debray das Beryllium in compacter Form dargestellt[1]). Er verfährt ganz ähnlich wie bei der Darstellung des Aluminiums (s. dieses), bringt in ein Glasrohr ein Porcellanschiffchen, oder besser ein aus einem stark geglühten Gemenge von Thonerde und Kalk verfertigtes, mit Berylliumchlorid, und hinter dasselbe ein Schiffchen mit Natrium; während durch das Rohr ein Strom wohlgetrockneten Wasserstoffgases geht, erhitzt man, sobald sicher alle atmosphärische Luft aus der Röhre entfernt ist, das Natrium bis zum Schmelzen und dann das Berylliumchlorid bis zum Verdampfen. Der Wasserstoffgasstrom führt die Dämpfe des letzteren über das geschmolzene Natrium, wo die Reduction des Berylliums unter starker Wärmeentwickelung vor sich geht. Das an der Stelle des Natriums sich bildende schwärzliche Gemenge von Chlornatrium und reducirtem Beryllium schmilzt man nach Zusatz von mehr gut getrocknetem Chlornatrium als Flussmittel in einem kleinen Tiegel und erhält so Kügelchen des Metalls, die sich von dem Chlornatrium durch Behandeln der Masse mit Wasser trennen lassen.

Das compacte Beryllium hat ein specif. Gewicht von 2,1, lässt sich schmieden und walzen, ohne vorher geglüht zu sein, es schmilzt bei niederer Temperatur als das Silber.

Das pulverförmige und das compacte Beryllium zeigen sich nun in ihrem chemischen Verhalten etwas verschieden, analog wie das ähnliche Aluminium (s. d.); das weniger dichte pulverförmige Metall verbindet sich leichter mit Metalloiden als das dichtere geschmolzene Beryllium, welches weniger leicht sich mit manchen Metalloiden vereinigt. Das metallische Beryllium oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft; das pulverige entzündet sich bis zum Glühen erhitzt, und verbrennt mit lebhaftem Glanz zu Beryllerde; in reinem Sauerstoffgas ist die Verbrennung besonders glänzend, ohne dass dabei die Beryllerde schmilzt. Enthält das pulverige Metall Beryllerdehydrat beigemengt, falls die Reduction etwa unvollständig war, so zeigt sich beim Verbrennen in Sauerstoff eine Flamme, von Wasserstoffgas aus dem Hydratwasser herrührend. Das dichte Metall verbrennt vor dem Löthrohre oder in Sauerstoffgas erhitzt nicht, sondern überzieht sich nur mit einer dünnen Schicht Oxyd, welche die weitere Oxydation verhindert.

Wasser wird durch Beryllium auch in der Siedhitze nicht zersetzt, das compacte Metall wirkt selbst in Weissglühhitze nicht ein.

Das pulverige Metall entzündet sich beim Erhitzen in Chlor-, Brom- oder Jodgas; das dichte Beryllium verbindet sich mit trockenem Chlor-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIV, p. 5.

Digitized by Google

gas unter Erglühen, mit Jod verbindet es sich erst bei dunkler Rothglühhitze und anscheinend ohne Wärmeentwickelung.

In verdünnter Säure löst sich das pulverige Beryllium unter Entwickelung von Wasserstoff, in concentrirter Salpetersäure unter Bildung von Stickoxyd, in concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure. Das geschmolzene Beryllium zersetzt Chlorwasserstoffgas in der Hitze unter Wärmeentwickelung, es entweicht Wasserstoff, und neben Berylliumchlorid entsteht auch Siliciumchlorid, wenn das Metall Silicium enthält. Auch wässerige Salzsäure löst das dichte Metall, wenn es Silicium enthält, dieses aber dann als solches zurücklassend. Concentrirte und auch verdünnte Schwefelsäure lösen erst in der Wärme geschmolzenes Beryllium und schwierig, Salpetersäure, selbst concentrirte, oxydirt es in der Kälte gar nicht, beim Erhitzen nur schwierig.

Wässerige Kalilauge löst das pulverige wie das dichte Metall unter Wasserstoffentwickelung; wässeriges Ammoniak wirkt dagegen auf keines ein.

Das geschmolzene Beryllium bleibt in Schwefelgas erhitzt unverändert, fein vertheiltes Beryllium in den Gasen von Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor und Arsen erhitzt, verbindet sich damit unter lebhafter Feuererscheinung. Diese Verbindungen werden durch Wasser zersetzt unter Bildung von Beryllerde und der Wasserstoffverbindung des Metalloïds.

Silicium verbindet sich mit dem dichten Beryllium zu einer spröden, harten, politurfähigen Legirung, welche dem Berylliummetall beigemengt ist, wenn bei der Darstellung das Natrium in einem Porcellanschiffchen sich befindet.

Von Legirungen von Beryllium mit anderen Metallen ist bis jetzt nur die mit Eisen dargestellt. *G.*

Beryllium, Glycium. Bestimmung und Trennung desselben. Die Beryllerde hat zunächst mit der Thonerde die meiste Aehnlichkeit, unterscheidet sich von dieser aber leicht durch wesentliche Reactionen (s. unten S. 1022).

Das Beryllium wird aus seinen Lösungen immer in der Form von Hydrat oder basisch-kohlensaurem Salz abgeschieden; durch Glühen in Oxyd oder Beryllerde übergeführt, und als solche gewogen. Reine Beryllerdelösungen werden mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt unter Zugabe einiger Tropfen Schwefelammonium, und der auf einem Filter gesammelte Niederschlag, nachdem er gut ausgewaschen worden, wird getrocknet, geglüht und dann gewogen.

Hat man Beryllerde, wie es am häufigsten der Fall ist, neben Thonerde und Eisenoxyd in Lösung, so schreitet man vorerst zur Trennung der Thon- und Beryllerde vom Eisenoxyd, welches leicht auf zweierlei Weise geschehen kann. Einmal fällt man die Lösung dieser drei Oxyde mit überschüssiger Kalilauge in der Kälte und digerirt längere Zeit zur Auflösung der Thon- und Beryllerde. Das Eisenoxyd allein bleibt ungelöst zurück, welches durch Abfiltriren entfernt werden kann. Ein anderes Mal fällt man zur Trennung der Beryllerde vom Eisen die beiden Oxyde durch Ammoniak, sammelt sie auf dem Filter, wäscht sie aus, trocknet und glüht sie. Sodann bringt man dieselben sammt der Filterasche in ein gewogenes Porcellanschiffchen, bestimmt ihr Gesammtgewicht und lässt

Digitized by Google

in einer Röhre, worein man das Schiffchen gebracht hat, in der Glühhitze trockenes Wasserstoffgas so lange darüber streichen, als noch Wasser sich bildet, lässt dann im Gasstrom erkalten und wägt das Schiffchen von Neuem. Der Gewichtsverlust giebt die Menge Sauerstoff an, welche mit Eisen zu Eisenoxyd verbunden war; man bringt den Inhalt des Schiffchens sodann in sehr verdünnte Salpetersäure, welche alles reducirte Eisen leicht auflöst, während Beryllerde, welche nicht reducirt war, darin unlöslich ist (Rivot). — Zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde kann man sogleich die Lösung beider in Kali benutzen. Man verdünnt dieselbe und kocht längere Zeit; die Beryllerde wird dadurch kalifrei gefällt, während die Thonerde in Lösung bleibt. Man filtrirt sie ab, wäscht sie mit heissem Wasser aus, worauf man sie glüht und wägt (C. Gmelin). Diese Methode ist indessen nicht genau, wie Weeren [1]) gefunden hat, indem die Beryllerde auch bei längerem Kochen der Flüssigkeit nicht vollständig niedergeschlagen wird. — Beryllerde lässt sich von der Thonerde auch durch kohlensaures Ammoniak trennen. Man fällt beide Oxyde aus ihrer sauren Lösung entweder durch Ammoniak und digerirt den ausgewaschenen noch feuchten Niederschlag in einer verschlossenen Flasche anhaltend mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak oder setzt unmittelbar kohlensaures Ammoniak in concentrirter Lösung und im Ueberschuss zur Auflösung beider Erden. Nur die Beryllerde ist löslich, man filtrirt von der Thonerde ab, dampft entweder das Filtrat in einer Porcellan- oder Platinschale zur Trockne ein und glüht und wägt die rückbleibende Beryllerde, oder übersättigt die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure und fällt die Beryllerde mit reinem Ammoniak. Auch diese Methode ist, nach Weeren, nicht genau, da sich bei Gegenwart der Beryllerde eine nicht unbedeutende Menge der für sich in kohlensaurem Ammoniak völlig unlöslichen Thonerde mit auflöst. — Berthier's Verfahren beide Erden zu trennen, indem er das Gemenge von Thonerdehydrat und Beryllerdehydrat durch Fällen der Salze mit Ammoniak erhalten, in wässeriger schwefliger Säure löst, und dann kocht, so lange sich schweflige Säure entwickelt und basisch-schwefelsaure Thonerde als schweres Pulver niederfällt, während Beryllerde in Lösung bleibt, ist, nach Böttinger und Weeren, ebenfalls nicht genau, da mit der Thonerde stets erhebliche Mengen Beryllerde gefällt werden. — Die genauste Trennungsweise der beiden Erden ist die, welche Berzelius angegeben hat. Man kocht nämlich die durch Ammoniak gefällten Oxyde mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium so lange, bis die entweichenden Wasserdämpfe vermittelst eines in Salpetersäure getauchten Glasstabes keine Spur von Ammoniak mehr zu erkennen geben. Die Beryllerde geht hierbei in Lösung, die Thonerde bleibt zurück. Es ist, nach Weeren, aber wesentlich, die beiden Erden erst nach Zusatz der sehr concentrirten Chlorammoniumlösung zu fällen, lange genug zu kochen und nicht zu weit einzudampfen, und die von der Thonerde abfiltrirte Beryllerdelösung nicht mit Ammoniak, sondern mit Schwefelammonium niederzuschlagen. — Auch durch kohlensauren Baryt wird, nach Weeren, aus saurer Lösung nicht Thonerde allein niedergeschlagen, sondern ebenfalls etwas Beryllerde.

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 91.

Digitized by Google

Durch die Fällbarkeit der Beryllerde mit Ammoniak ist ein Mittel gegeben, sie von den alkalischen Erden zu trennen. Bei Gegenwart von Magnesia muss man vorher etwas Chlorammonium zusetzen. Oder man fällt vorerst Baryt und Strontian durch Schwefelsäure und den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak etc. *G.*

Berylliumbromid, Bromberyllium, Bromglycium; Formel des wasserfreien: $Be_2 Br_3$. Beryllium entzündet sich beim Erhitzen in Bromgas. Das entstehende Bromid sublimirt sich in langen farblosen Prismen, ist schmelzbar, flüchtig und löst sich unter starker Erhitzung in Wasser auf. Auch Beryllerdehydrat löst sich in wässeriger Bromwasserstoffsäure; beim Abdampfen sollen sich zerfliessliche Krystalle von Wasser haltendem Bromid bilden, welche beim Glühen Beryllerde zurücklassen (Berthemot). *G.*

Berylliumchlorid, Chlorberyllium, Chlorglycium; Formel des wasserfreien: $Be_2 Cl_3$. Die wasserfreie Verbindung wird, wie das Aluminiumchlorid, durch Glühen eines Gemenges von Beryllerde mit Kohlenpulver in einem Strom von trockenem Chlorgas erhalten (H. Rose). Oder man glüht ein inniges Gemenge von fein gepulvertem Beryll und Kohle in einem Strom trockenen Chlorgases. Das sich bildende Siliciumchlorid wird durch das überschüssige Gas mit weggeführt und das Aluminiumchlorid als leichter flüchtig durch Erhitzen vom Berylliumchlorid absublimirt (Debray). Letzteres sublimirt sich theils in farblosen dicht verwebten Prismen, theils bildet es da, wo es der Hitze ausgesetzt war, eine feste, bräunliche Masse. Es ist leicht schmelzbar und sublimirbar, zerfliesst an der Luft und löst sich unter starker Erhitzung in Wasser auf. Beim vorsichtigen Abdampfen der wässerigen Lösung von Chlorberyllium in Wasser, oder von Beryllerdehydrat in überschüssiger Salzsäure, bilden sich undeutliche Krystalle, $Be_2 Cl_3 + 12$ aq. (Awdejew); sie sollen nicht zerfliesslich, aber in Wasser und in Alkohol leicht löslich sein. Wird Chlorwasserstoffsäure mit Beryllerdehydrat gesättigt, so bleibt beim Abdampfen eine basische Verbindung als gewöhnliche Substanz zurück. Wird die neutrale Lösung der Beryllerde in Salzsäure mit Beryllerdehydrat gekocht oder unvollständig durch Ammoniak gefällt, so entsteht ein in Wasser unlösliches basisches Chlorid. Das wässerige neutrale Chlorid wie die basischen Verbindungen hinterlassen beim Glühen reines Oxyd. Das Berylliumchlorid bildet mit Chloralkalien keine Doppelverbindungen wie das Aluminiumchlorid. *G.*

Berylliumeisen, Glyciumeisen ist durch Weissglühen eines Gemenges von Eisen mit Beryllerde und Kohle (Stromeyer), oder von Eisen, Beryllerde und Kalium (H. Davy) dargestellt, so wie bei Zersetzung von in Wasserstoffgas eingeschlossener Beryllerde, mittelst einer starken Volta'schen Säule, deren negativer Pol Eisendraht ist, der durch den elektrischen Strom geschmolzen wurde (H. Davy). Das von Stromeyer erhaltene Metall ist weiss und weniger geschmeidig als Eisen, es löst sich in Säuren unter Bildung von Beryllerdesalz und Eisenoxydulsalz. *Fe.*

Berylliumfluorid, Fluorberyllium, Fluorglycium; Formel: $Be_2 Fl_3$. Die wasserfreie Verbindung ist unbekannt. Die Auf-

Digitized by Google

ösung von Beryllerdehydrat in wässeriger Fluorwasserstoffsäure trocknet zu einer farblosen, durchsichtigen, gummiähnlichen Masse ein, welche unter 60° C. klar bleibt, bei 100° C. Wasser verliert, milchweiss wird, sich dann aufbläht und beim Glühen, wenn nicht zuvor alles Wasser ausgetrieben ist, einen Theil der Säure verliert. Löst sich auch nach dem Erhitzen leicht in Wasser (Berzelius). Wird die Auflösung von Fluorberyllium mit einer Auflösung von Fluorkalium versetzt, so fällt eine Doppelverbindung:

Kalium-Berylliumfluorid, Kalium-Glyciumfluorid, Fluorberylliumkalium $= 3KFl + Be_2Fl_3$, fällt in kleinen schuppigen Krystallen nieder. Wird gelöstes Chlorberyllium mit überschüssigem Kaliumfluorid gefällt, so scheidet sich die Verbindung als Gallerte ab; die Lösung derselben in heissem Wasser giebt beim Erkalten auch wieder Krystallschuppen (Berzelius). *G.*

Berylliumjodid, Jodberyllium, Jodglycium; Formel: Be_2I_3. Beryllium in Jodgas erhitzt, entzündet sich, und es sublimirt das Jodid in farblosen, in Wasser leicht löslichen Prismen (Wöhler). Dasselbe ist noch weniger flüchtig als die Chlorverbindung, und wird durch Sauerstoff schon bei der Hitze einer Weingeistlampe zu Jod und Beryllerde zersetzt (Debray). *G.*

Berylliumoxyd, Beryllerde, Glycin- oder Süsserde, Glyciumoxyd, Glucine (von γλυκύς, süss). Von Vauquelin entdeckt. Formel: Be_2O_3 (oder G_2O_3)[1]), findet sich in der Natur mit Kieselsäure und Thonerde verbunden im Beryll (Smaragd) und Euklas, mit Kieselsäure, Thonerde und den Ceroxyden in einigen Gadoliniten, mit Thonerde allein im Chrysoberyll, mit Kieselsäure allein im Phenakit und in geringerer Menge in noch einigen anderen seltenen Mineralien. Am geeignetsten zur Darstellung der Beryllerde ist der gemeine Beryll, ein Doppelsilicat von Beryllerde und Thonerde, welcher 13²/₃ Proc. Beryllerde enthält. Er wird höchst fein gepulvert, welches mit ziemlicher Schwierigkeit verbunden ist, und, da er von Säuren nicht zersetzt wird, mit dem dreifachen Gewicht kohlensauren Kalis oder Natrons im Platin- oder hessischen Tiegel bei starker Glühhitze zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse wird in Salzsäure gelöst, mit einem Ueberschuss dieser Säure vollständig, aber vorsichtig zur Trockne verdunstet und wieder in etwas salzsäurehaltigem Wasser gelöst, wobei die Kieselsäure unlöslich zurückbleibt. Die davon abfiltrirte Lösung, welche Chlorberyllium und Chloraluminium nebst etwas Eisen enthält, wird durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag kann nun mit Hülfe verschiedener Operationsweisen zur Abscheidung der reinen Beryllerde benutzt werden. Die eine Methode besteht darin, dass man den erhaltenen Niederschlag gut auswäscht und noch nass mit einer nicht zu concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak digerirt, welche, in hinreichender Menge angewandt, alle Beryll-

[1]) Von manchen Chemikern wird die Beryllerde auch betrachtet, als nach der Formel BeO zusammengesetzt, ihrer Eigenschaft halber, das Ammoniak aus dem Salmiak zu entbinden, welches für die Monoxyde des Calciums, Bariums, Strontiums und Magnesiums charakteristisch ist. Gegen diese Formel spricht indessen, dass, wenn man die Formel Be_2O_3 zu Grunde legt, ihr specif. Volumen sich nahe gleich dem der Thonerde berechnet, mit welcher sie in vielen Eigenschaften übereinstimmt. H. Rose (Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 433).

Digitized by Google

erde auszieht. Die Flüssigkeit wird von der Thonerde und dem Eisenoxyd abfiltrirt, in einem Kolben so lange gekocht, bis alles Ammoniaksalz verflüchtigt ist, wobei sich die Beryllerde als weisses pulveriges kohlensaures Salz abscheidet, aus welchem durch Glühen die Kohlensäure ausgetrieben wird. — Eine andere schärfere Trennungsmethode besteht nach C. Gmelin darin, dass man das durch Ammoniak gefällte Gemenge mit kaustischer Kalilauge digerirt, worin sich Beryll- und Thonerde auflösen mit Zurücklassung des Eisenoxyds, welches abfiltrirt wird. Die gehörig mit Wasser verdünnte alkalische Lösung wird dann ungefähr eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, wodurch sich die Beryllerde allein niederschlägt. — Die dritte Methode rührt von Berzelius her und ist die beste zur Darstellung reiner Beryllerde [1]). Man versetzt den mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag mit viel Chlorammonium und kocht unter öfterem Zusatz von Wasser so lange, als Ammoniak entweicht, wodurch die Beryllerde allein als Chlorberyllium aufgelöst wird, man filtrirt vom Niederschlage ab und fällt aus dem stark verdünnten Filtrat die Beryllerde mit Ammoniak als Beryllerdehydrat. Dieses wird ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Eine vierte Methode hat Debray [2]) angegeben. Gepulverter Beryll wird mit der Hälfte seines Gewichts an Aetzkalk gemischt, in einem irdenen Tiegel im Gebläseofen geschmolzen; die entstehende glasartige Masse wird gepulvert und mit verdünnter Salpetersäure zu einem dicken Brei angefeuchtet, welcher unter Umrühren mit concentrirter Salpetersäure versetzt wird; es entsteht, namentlich bei dem Erwärmen, eine homogene Gallerte, welche zur Austreibung der freien Salpetersäure und dann so weit erhitzt wird, bis die salpetersauren Salze von Thonerde, Beryllerde und Eisenoxyd vollständig, und der salpetersaure Kalk theilweise zersetzt ist. Aus dem Rückstande, welcher ausser Kieselsäure unlösliche Thonerde, Beryllerde und Eisenoxyd, sodann salpetersauren und etwas freien Kalk enthält, wird der Kalk vollständig durch Kochen mit Chlorammonium haltendem Wasser ausgezogen, wobei die Ammoniakentwickelung lediglich von der Einwirkung des Kalkes auf das Chlorammonium herrührt und nicht von der Beryllerde, welche ungelöst bleibt. Den ausgewaschenen Rückstand kocht man während einiger Stunden mit Salpetersäure und versetzt die entstehende Lösung von Thonerde, Beryllerde und Eisenoxyd nach dem Abfiltriren von der Kieselsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, der etwas Ammoniak beigegeben worden ist. Alle Oxyde werden zuerst gefällt, die Beryllerde aber bei längerem (achttägigem) Digeriren mit der Flüssigkeit wieder vollständig aufgelöst. Aus dem durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium von etwas Eisen befreitem Filtrat kann dann das kohlensaure Ammoniak verdampft werden, wobei sich die kohlensaure Beryllerde abscheidet, während eine Lösung von salpetersaurem Ammoniak zurückbleibt.

Zur Aufschliessung des Berylls kann man sich auch der concentrirten Flusssäure bedienen. Das sehr fein gepulverte Mineral wird damit im bedeckten Platintiegel längere Zeit digerirt, wodurch es in Fluorkiesel-Beryllium und -Aluminium verwandelt wird; die Masse, die noch überschüssige Säure enthalten muss, wird zur Trockne verdunstet, mit

[1]) Weeren. Pogg. Annal. Bd. XCII. S. 91. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIV, p. 5.

Digitized by Google

concentrirter Schwefelsäure vermischt und damit so lange digerirt, bis alle Kieselsäure als Fluorkieselgas weggegangen ist. Die schwefelsauren Salze werden dann in Wasser gelöst und wie oben behandelt. — Oder endlich, man glüht, wie bei der Darstellung des Aluminiumchlorids, ein inniges Gemenge von Beryllpulver und Kohle in einem Strome von Chlorgas. Das flüchtigere Chlorsilicium wird durch das überschüssige Gas weggeführt und man erhält ein Sublimat von Aluminium- und Beryllium-Chlorid, welches in Wassser aufgelöst und wie oben behandelt wird.

Die aus dem Beryll abgeschiedene Beryllerde ist ein weisses, geschmackloses, amorphes Pulver, welches beim Glühen nicht erhärtet und nur in der Flamme des Sauerstoffgasgebläses schmelzbar ist. Ueber der Spirituslampe geglüht, besitzt sie ein specif. Gewicht von 3,08 bis 3,09, und erscheint unter dem Mikroskope als amorphe durchscheinende Masse. Nachdem sie der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt war, hat die Erde ein specif. Gewicht = 3,02 bis 3,03 und erscheint jetzt in mikroskopischen Krystallen (H. Rose). Krystalle von Beryllerde erhält man, nach Ebelmann[1]), auch, wenn man kieselsaure Beryllerde mit überschüssigem kohlensauren Natron stark und anhaltend glüht bis zur theilweisen Verflüchtigung des Lösungsmittels. Sie stellen hexagonale Prismen mit Pyramiden dar, und sind der Thonerde isomorph, was ebenfalls zu beweisen scheint, dass die Formel der Beryllerde der der Thonerde analog ist. Die Krystalle besitzen eine Härte, welche grösser ist als die des Quarzes und Smaragds, und ein specif. Gewicht von 3,02 bis 3,06; sie werden nur von heisser concentrirter Schwefelsäure angegriffen. — Nach Debray[2]) erhält man ebenfalls mikroskopische Krystalle, wenn man die mit schwefelsaurem Kali gemischte schwefelsaure Beryllerde durch starke Hitze zersetzt.

Die reine Beryllerde ist ganz unlöslich in Wasser, geschmacklos, und ohne Reaction auf Pflanzenfarben, sie löst sich in Säuren weniger leicht als das Hydrat und um so langsamer, je stärker das Oxyd vorher geglüht war. Das geglühte Oxyd löst sich nicht in wässerigem kaustischen Alkali; wird es mit reinem Alkali geschmolzen, so löst Wasser nur Kali auf und lässt Beryllerde zurück, die sich auch nur langsam in Salzsäure löst. Auch aus der mit kohlensaurem Alkali erhaltenen Schmelze geht nur eine geringe Menge Beryllerde in Lösung, und scheidet sich aus der Luft nach Anziehung von Kohlensäure bald wieder ab. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali wird die Beryllerde vollständig löslich. Vor dem Löthrohr färbt sie sich mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet nach dem Glühen nicht blau.

G.

Berylliumoxydhydrat, Beryllerdehydrat. Formel: $Be_2O_3 . 3 HO$ (bei 100° C. getrocknet, Weeren[3]); $Be_2O_3 + 4 HO$ (Schaffgotsch). Dasselbe wird erhalten durch Fällung von aufgelöstem Beryllerdesalz durch Alkali, es wird am besten dargestellt aus Chlorberyllium durch Fällen mit überschüssigem Ammoniak. Es stellt eine weisse voluminöse, dem Thonerdehydrat ähnliche Masse dar, welche beim Trocknen zusammenschrumpft und ein sehr hygroskopisches weisses amorphes Pulver giebt, das aus der Luft Kohlensäure anzieht.

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXII, p. 710. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIV, p. 5. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 91.

Digitized by Google

Das Hydrat löst sich leicht in Säure und beim Kochen selbst in Salmiak unter Abscheidung von Ammoniak. Eigenthümlich ist sein Verhalten gegen reine und kohlensaure Alkalien.

Es löst sich etwas in reinem Ammoniak; weniger nach Zusatz von etwas Chlorammonium (ein Ueberschuss löst es beim Erwärmen auf), gar nicht bei Zusatz von Schwefelammonium. Das Beryllerdehydrat ist, besonders frisch gefällt, und noch feucht leicht löslich in Kali- und Natronlauge, auch in kohlensaurem Ammoniak, weniger leicht in fixen kohlensauren Alkalien. Die Lösung des Hydrats in concentrirter Kalilauge verändert sich beim Kochen nicht, nach dem Verdünnen mit hinreichend Wasser schlägt es sich beim Sieden vollständig nieder; der Niederschlag ist kalihaltend (nach früheren Angaben kalifrei) und unlöslich in reinen und in kohlensauren Alkalien, aber leicht löslich in Säuren. Nach dem Auswaschen mit Wasser soll er kalifrei sein, und sich in Kalilauge wieder lösen, ebenso wird der Niederschlag durch Auflösen in Säure und Fällen mit Ammoniak wieder löslich in Kalilauge. Beim Kochen der in verdünntem, kohlensaurem fixen Alkali gelösten Beryllerde scheidet sich reines Beryllerdehydrat ab, der Niederschlag ist in der Kälte löslich in reinen Alkalien. Beim Kochen der Lösung des Hydrats in kohlensaurem Ammoniak scheidet sich basich-kohlensaures Salz ab.

Man nahm früher an, dass das in Kali unlösliche Hydrat, welches aus der alkalischen Lösung beim Kochen niederfällt, eine besondere Modification des Oxyds enthalte; es ist möglich, dass es ein eigenthümliches Hydrat ist, wahrscheinlicher aber, dass es noch Alkali enthält.

Dass das Hydrat sich aus der Lösung in Kalilauge beim Kochen abscheidet, und dass es in kohlensaurem Ammoniak wie in kohlensaurem Kali oder Natron löslich ist, unterscheidet das Beryllerdehydrat wesentlich von dem ähnlichen Thonerdehydrat. *Fe.*

Berylliumoxydsalze s. Berylliumsalze.

Berylliumphosphoret, Glyciumphosphoret. Berylliummetall verbrennt in Phosphordampf unter Feuererscheinung zu einem grauen Pulver, welches, in Wasser gebracht, zerfällt unter Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

Berylliumsalze, Glyciumsalze, Süsserdesalze. Die Beryllerde hat zu den Säuren eine schwächere Verwandtschaft als die erdigen Alkalien, und auch als die Yttererde, aber eine stärkere als die Thonerde, denn ihr Hydrat zersetzt beim Kochen die Ammoniaksalze. Die Beryllerde löst sich als Hydrat leicht in Säuren, schwieriger nach dem Glühen; sie wird durch Schmelzen mit schwefelsaurem Kali löslich; mit reinem Alkali zusammengeschmolzen giebt sie keine in Wasser lösliche Verbindung. Die Base ist nicht stark, die löslichen neutralen Salze röthen daher Lackmus. Die Beryllsalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist, zum Theil krystallisirbar, die meisten neutralen Salze sind löslich in Wasser, diese haben einen zusammenziehenden, süsslichen Geschmack, daher der Name der Base, Süss- oder Glycinerde. Viele der in Wasser unlöslichen Salze, z. B. die phosphorsauren, kohlensauren u. a., lösen sich leicht in Säuren; die kieselsauren Verbindungen dagegen werden erst durch Aufschliessen

mit schwefelsaurem Kali löslich; beim Schmelzen mit reinen oder kohlensauren Alkalien wird die Beryllerde abgeschieden und ist dann in Säure löslich (s. unten). Die Beryllerdesalze, welche flüchtige Säuren enthalten, selbst das schwefelsaure Salz, werden durch Glühen zersetzt, das wasserfreie Chlorberyllium ist ohne Zersetzung flüchtig.

Die aus den Beryllsalzen erhaltenen Niederschläge sind oft basische Verbindungen, welche in ihrem ganzen Verhalten dem reinen Hydrat ähnlich sind, so dass der Gehalt an Säure leicht übersehen wird. Freie Säuren, auch Kieselflusssäure, fällen die Beryllerdesalze nicht; auch Schwefelwasserstoff bringt darin keinen Niederschlag hervor; Schwefelammonium giebt in neutralen Lösungen einen Niederschlag von Beryllerdehydrat. Besonders charakteristisch ist das Verhalten der reinen Alkalien gegen Beryllerdesalze; Kali- oder Natronlauge fällen aus den Lösungen gallertartiges Beryllerdehydrat, welches sich in einem Ueberschuss des Alkalis löst; beim Kochen der verdünnten Lösung fällt das Beryllerdehydrat vollständig nieder und löst sich beim Erkalten nur in sehr geringer Menge wieder; war die Kalilauge zu concentrirt, so scheidet sich das Hydrat aus der kochenden Lösung erst auf Zusatz von Wasser ab, aber dann sogleich. Wird Beryllerdesalz mit Alkalihydrat geschmolzen, so löst Wasser aus der Schmelze nur das Alkali auf und lässt die Beryllerde zurück, die sich jetzt auch in Salzsäure schwer löst. Reines Ammoniak fällt die Beryllsalze auch bei Gegenwart von Ammoniaksalz in gleicher Weise wie die fixen Alkalien, aber ein Ueberschuss von Ammoniak löst den Niederschlag nicht.

Einfach- und doppelt-kohlensaure fixe Alkalien fällen aus den Lösungen das kohlensaure Salz als voluminösen Niederschlag, der sich in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels löst; sind diese Lösungen verdünnt, so wird durch Kochen ein Niederschlag erhalten, der in reiner Kalilauge leicht löslich ist.

Beim Glühen von Beryllerdesalzen mit kohlensauren Alkalien entweicht nur wenig Kohlensäure; aus der geschmolzenen Masse zieht Wasser das Alkali, aber wenig Beryllerde aus.

Kohlensaures Ammoniak fällt die Beryllerdesalze, der Niederschlag löst sich in dem Fällungsmittel leichter als bei den fixen kohlensauren Alkalien; beim Kochen der Lösung scheidet das Oxyd sich wieder ab.

Phosphorsaures Natron fällt phosphorsaure Beryllerde; Oxalsäure und oxalsaures Salz giebt keinen Niederschlag. Werden heisse concentrirte Lösungen von Fluorkalium und Beryllerdesalz miteinander gemischt, so scheidet sich beim Erkalten Kalium-Fluorberyllium in schuppigen Krystallen ab. — Ferrocyankalium macht, dass die Lösung der Salze nach einiger Zeit gallertartig gerinnt.

Barytwasser fällt die Beryllsalze, der Niederschlag löst sich im Ueberschuss und fällt nicht beim Kochen der Lösung für sich, leicht aber auf Zusatz von Ammoniaksalz. Kohlensaurer Baryt fällt die Salze in der Kälte auch bei längerer Berührung nicht, aber sogleich beim Kochen.

Bei Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen wird die Beryllerde nicht durch die gewöhnlichen Reagentien gefällt, jene müssen daher zuerst durch Glühen zerstört werden.

Mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet, wird die Beryll-

Digitized by Google

erde beim Glühen vor dem Löthrohre nicht blau, sondern graublau (H. Rose).

Die Reactionen der Beryllerdesalze unterscheiden sie sehr leicht von den Salzen der reinen und der erdigen Alkalien, und von denen der schweren Metalloxyde; sie sind in vieler Hinsicht denen der Thonerdesalze ähnlich, doch wieder durch eine grössere Anzahl Reactionen hinreichend verschieden, um leicht erkannt zu werden. Charakteristisch für die Beryllerde ist namentlich die Fällung der hinreichend verdünnten Lösung in Kali für sich durch Kochen, während die alkalische Thonerdelösung dadurch nicht verändert wird; dann die Löslichkeit des in den Beryllerdesalzen durch kohlensaure Alkalien bewirkten Niederschlags in überschüssigem kohlensauren Alkali, besonders in kohlensaurem Ammoniak; weiter ist eigenthümlich die Auflösung des Beryllerdehydrats beim Kochen mit Salmiak unter Zersetzung des letzteren, und die Fällung der Salze in concentrirter Lösung durch Fluorkalium.

Wird Beryllerde mit reinem Alkali geglüht, so zieht Wasser aus der Schmelze nur das Alkali aus, und lässt die Beryllerde zurück, die sich auch in Salzsäure schwierig löst; Thonerde mit Kalihydrat geschmolzen, löst sich vollständig in Wasser. Nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Alkali löst Wasser neben dem letzteren sehr wenig Beryllerde auf. Eine Lösung von Beryllerdehydrat in schwefliger Säure wird beim Kochen nicht zersetzt, während aus der Lösung von Thonerde durch Kochen basisches Salz niederfällt. Eine Lösung von schwefelsaurer Beryllerde bildet auf Zusatz von schwefelsaurem Kali nicht Alaun. *Fe.*

Berylliumseleniuret, Glyciumseleniuret bildet sich beim Zusammenschmelzen von metallischem Beryllium mit Selen unter starker Lichtentwickelung, es ist eine geschmolzene, auf dem Bruch graue und krystallinische spröde Masse, die sich langsam aber ohne Zersetzung in Wasser löst; die Lösung oxydirt sich jedoch schnell an der Luft unter Abscheidung von Selen.

Der durch Selenammonium in gelösten Beryllerdesalzen entstehende fleischrothe Niederschlag ist wohl unreines, Selen haltendes Beryllerdehydrat. *Fe.*

Berylliumsulfuret, Glyciumsulfuret bildet sich unter starker Feuererscheinung beim Glühen von metallischem Beryllium in Schwefeldampf; durch Glühen von Beryllerde in Schwefelkohlenstoffdampf konnte es nicht dargestellt werden. Es ist eine graue ungeschmolzene Masse, die sich langsam aber ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas im Wasser löst und durch Säuren leicht zersetzt wird, wobei sich dann Schwefelwasserstoffgas entwickelt. *Fe.*

Beryllium-Tellur, Glycium-Tellur. Die Verbindung entsteht ohne Lichtentwickelung beim Erhitzen von Berylliummetall mit Tellur; es ist ein graues Pulver, welches sich allmälig an feuchter Luft, sogleich beim Zusammenbringen mit Wasser zersetzt unter Entwickelung von Tellurwasserstoff.

Berzelianit, syn. Selenkupfer.

Berzeliit, Berzelit, Kühnit, Talkpharmakolith, *Chaux arséniaté anhydre*, *Magnesian Pharmakolite*, nannte Kühn ein bei Lang-

Digitized by Google

Danshytta in Wermland in Schweden vorkommendes derbes Mineral, welches Spuren von Spaltbarkeit in einer Richtung zeigt und unebenen Bruch hat. Es ist gelblichweiss bis honiggelb, wachsartig glänzend, durchscheinend bis an den Kanten, spröde, Härte = 5,5 bis 6,0, specif. Gewicht = 2,52. Die Zusammensetzung entspricht, nach Kühn[1]), der Formel $3\,CaO \,.\, AsO_5 + 3\,MgO \,.\, AsO_5$ mit wenig MnO. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, grau werdend, Reactionen auf Arsen und Mangan mit Soda, in Salpetersäure volkommen löslich. *K.*

Berzelin, ist auch das natürliche Selenkupfer genannt, ferner aber ein von L. Gmelin annähernd untersuchtes Mineral, ein Gemengtheil älterer vulkanischer Auswürflinge, begleitet von Hauyn, Augit und Glimmer, das sich am Albaner See in Italien, wie bei Marino und Gallaro findet. Es krystallisirt tesseral, O oder O . ∞ O, bisweilen Zwillinge nach dem Spinellgesetz bildend, ziemlich vollkommen spaltbar parallel ∞ O ∞. Die Krystalle oft uneben und abgerundet. In kugeligen und getropften Gestalten, derb und eingesprengt; Bruch muschelig bis uneben. Wasserhell, weiss oder grau, glasglänzend bis matt, durchsichtig bis undurchsichtig, Strich weiss, spröde, Härte = 5,0 specif. Gewicht = 2,428 bis 2,727. Die unvollständige Analyse L. Gmelin's zeigte eine dem Leucit verwandte Zusammensetzung. Es giebt gepulvert und geglüht wenig Wasser, schmilzt schwierig vor dem Löthrohre zu blasigem, mit Borax leicht zu klarem Glase. In Salpetersäure langsam löslich, erhitzt Gallerte bildend. Im Nephelindolerit von Meiches in Oberhessen wurden ähnliche Krystalle beobachtet[2]). *K.*

Berzelit ist der Mendipit, der Petalith, der Thorit und der Berzeliit genannt.

Beschicken, Beschickung, Möllerung, Zuschlag, nennt man die Zusätze, welche den Erzen beim Ausschmelzen der Metalle gemacht werden müssen, um passende Schlacke zu bilden und die Verschlackung des Metalls selbst zu verhindern, soweit dies nicht durch die Gattirung (s. d. Art. 1ste Aufl. Bd. III, S. 304) bewirkt werden kann. Es ist ein seltener Zufall, dass ein zu verschmelzendes Erz neben dem zu gewinnenden Metall die übrigen Gemengtheile gerade in einem solchen Verhältniss enthält, dass die Bildung einer geeigneten Schlacke von selbst im Ofen stattfinden könnte. Bald werden die Erze zu reich an Kieselerde und Thon sein, und deshalb ein Versatz mit basischen Erden, namentlich Kalk, oder bei Gelegenheit mit leicht schmelzbaren Schlacken erforderlich werden, oder das Vorhandensein von Erden wirkt der Reducirbarkeit des Metalls durch die Kohle und der Bildung einer genügend flüssigen Schlacke, unter der sich das schmelzende Metall vereinigen könnte, entgegen, wo eine kieselerdehaltige Beschickung aus quarzhaltigem Gestein, Granit, Sandstein u. s. w. am Ort sein wird. Wo es sich um Schlackenbildung im Kleinen wie beim Probiren der Erze handelt (s. d. Art. 1ste Aufl. Bd. VI, S. 667), wird Borax, Glas, Potasche als Zuschlag nicht selten verwendet. Bisweilen wird auch das Blei, welches man beim Abtreiben edle Metalle enthaltender Legirungen benutzt, auch als Beschickung bezeichnet. *V.*

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 271.

[2]) Kenngott's Uebersicht 1850 bis 1851, S. 80; 1855, S, 73.

Digitized by Google

Beschlag nennt man den Ueberzug, den man Gefässen giebt, welche einer höheren Temperatur ausgesetzt werden sollen. Bei Glasgefässen dient der Beschlag eines Theiles, um sie gegen zu raschen Temperaturwechsel und ungleiche Erhitzung einzelner Stellen zu schützen, andererseits um zu verhüten, dass das erweichende Glas sich senke und auf dem tragenden Triangel anhafte; bei Thongefässen, um dieselben undurchdringlich für Gase zu machen, und endlich bei eisernen Röhren, um sie gegen Schmelzen im heftigen Feuer, gegen Aufnahme von Kohlenstoff aus dem Feuermateriale und gegen rasche Oxydation durch die etwa zuströmende Luft zu schützen. Auch die innere Wand von Oefen beschlägt man, um dieselbe dem Feuer besser widerstehend zu machen. Zu letzterem Zweck und für eiserne Gefässe überhaupt, kann ein Gemenge aus 10 Thln. feuerfestem Thon mit 15 Thln. gebranntem Chamottethon, denen man $^1/_4$ bis $^1/_2$ Thl. Kälberhaare zumengt und zu einer steifen Masse mit Wasser zusammenarbeitet, empfohlen werden.

Für den Beschlag der Retorten empfiehlt man ein ähnliches Gemenge aus 10 Thln. Chamottethon, 1 Thl. Töpferthon, 2 Thln. körnigem Sand und $^1/_{16}$ Thl. Kälberhaare oder Spreu, man knetet die Masse mit Wasser zusammen, trägt sie dünn auf, lässt trocknen und drückt die dabei entstehenden Risse mit der Hand zu, nach völligem Trocknen feuchtet man wieder an und streicht eine zweite Lage dünn auf, was man so oft wiederholt bis die geeignete Dicke erreicht ist. Dieser und alle ähnlichen Beschläge haften schlecht an dem Glase. Einen ganz wohlfeilen ziemlich haftenden Beschlag kann man erhalten durch Auftragen mittelst Pinsels eines Gemisches aus gelöschtem Kalk und ungefähr gleichem Volumen Bolus mit Wasser angerührt. Der Kalk zieht Kohlensäure an und bindet dadurch. Man kann den Anstrich zwei- bis dreimal wiederholen.

Der beste Beschlag aber für Glasgefässe ist von Mohr [1]) angegeben worden, wenn es sich um Anwendung in nicht zu hoher Temperatur handelt. Fein gestossenes Ziegelmehl wird mit seinem gleichen Volumen feingestossener Bleiglätte gemengt und mit gekochtem Leinöl zu einem dicken Brei angerührt. Man streicht diese Masse auf die Retorte und siebt noch feucht körnigen Sand darauf. Im heissen Trockenofen erhärtet sie in wenigen Tagen vollkommen.

Das von Mohr ebenfalls vorgeschlagene Ueberziehen der Glasgefässe mit Kupfer auf galvanischem Wege (s. Art. Galvanoplastik 1ste Aufl. Bd. III, S. 326) bewährt sich vortrefflich beim Gebrauch, ist aber zu umständlich und kostbar.

Seit man Eisenfeile und Drehspähne statt des Sandes in den Capellen zu verwenden gelernt hat, kann man sehr häufig diese Eisenfeilbäder anwenden, wo Sandbäder ungeeignet erscheinen und man beschlagene Retorten benutzte.

Glasröhren, die einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt und gleichzeitig einem Druck von Innen widerstehen sollen, schliesst man in Eisenröhren ein und giesst den Zwischenraum mit Gyps aus, den man sorgfältig trocknen lässt.

Thonretorten, welche nicht glasirt sind, lassen viel Gas durch die Wandungen entweichen. In vielen Fällen erhält man sie am leichte-

---

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. CXIII, S. 265.

Digitized by Google

sten dicht, wenn man sie einige Male mit concentrirter Boraxlösung bestreicht, trocknet und dann der Hitze aussetzt. Am besten ist es, wenn die Befeuchtung mit der Boraxlösung auf der Innenwand stattfindet. Auch wird angerathen, solche Retorten mit einem aus concentrirter Boraxlösung und feuchtem Kalkhydrat angefertigten Brei zu bestreichen und nach dem Trocknen diesen ersten Beschlag mit einem aus Leinöl und gelöschten Kalk gemischten Lutum zu übergiessen. *V.*

Beschlag, Auswitterung, Ausblühung, Efflorescenz nennt man Ueberzüge von Krystallvegetationen, welche bei Destillationen und Sublimationen, vorzüglich aber dann entstehen, wenn an der Oberfläche eines Körpers Lösungen, mit Hinterlassung krystallinischer Bildungen, freiwillig verdampfen, so bei manchen Extracten, bei der Vanille, an Mauren (Mauersalpeter oder Aphronitrum) in Höhlen, Alaunschieferfelsen u. a. O. m. (s. Auswittern d. Bd. S. 593).

Bestandtheile sind im chemischen Sinne die ungleichartigen Theile, aus welchen eine chemische Verbindung besteht, und in welche sie sich zerlegen lässt. Bei aus nur zwei Elementen bestehenden Verbindungen sind diese Bestandtheile Elemente; zusammengesetztere Verbindungen, die aus mehr als zwei Elementen bestehen, zerfallen bei zweckmässiger Behandlung zunächst in zwei Bestandtheile, die jeder auch wieder zusammengesetzt sind, und erst bei wiederholter oder mehreremal wiederholter Zerlegung in Elemente zerfallen. So kann man z. B. das schwefelsaure Kali zerlegen in die beiden zusammengesetzten Körper Schwefelsäure und Kali, den Alkohol in Aether und Wasser. Nach der dualistischen Ansicht waren diese Producte Bestandtheile der Verbindung, man bezeichnet sie dann als nähere Bestandtheile. Diese Bestandtheile können ihrerseits wieder weiter zersetzt werden, wobei endlich aus dem schwefelsauren Kali Schwefel, Sauerstoff, Kalium, oder aus dem Alkohol Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff erhalten werden, das sind in Bezug auf die ursprüngliche Verbindung die entfernteren Bestandtheile. Bei den Salzen betrachtet man die einzelnen Oxyde als die näheren, die Elemente als die entfernteren Bestandtheile; bei den organischen Verbindungen sind die Radicale zunächst die näheren Bestandtheile. Diese Unterscheidung zwischen näheren und entfernteren Bestandtheilen geht also von der Annahme aus, dass bei Verbindungen aus drei oder mehr Elementen zuerst je zwei Elemente sich zu einer einfacheren Verbindung vereinigt haben, welche letztere sich dann ihrerseits erst zu den zusammengesetzteren vereinigte. *Fe.*

Bestuscheff's Nerventinctur. Eisenchloridhaltender Aetherweingeist, oder eisenhaltender schmerzstillender Liquor; Eisenäther; de Lamottés Goldtropfen, *tinctura tonico-nervina Bestuscheffii*, *Spiritus sulphurico-aethereus martiatus* oder *Liquor anodynus martialis*. Ein früher sehr geschätztes Arzneimittel, eine Auflösung von Chloreisen in Aetherweingeist enthaltend, ursprünglich 1725 von Bestuscheff in Russland erfunden und lange dort als Geheimmittel um so theurer verkauft, weil man die Flüssigkeit für goldhaltig hielt; später kam die Vorschrift durch einen Laboranten an Lamotte, der die Composition in Frankreich verbreitete. Die Kaiserin Catharina erkaufte das Geheimniss, und liess die äusserst umständliche und langwierige Bereitungsweise Bestuscheff's bekannt machen.

Digitized by Google

Klaproth, Buchholz, Trommsdorff u. A. gaben vereinfachte Vorschriften zur Darstellung des Aethers.

Zur Darstellung der Tinctur wird 1 Thl. zerflossenes Eisenchlorid (*Oleum martis*) mit 1 Thl. Aether, oder 1 Thl. krystallisirtes Chlorid mit 4 Thln. Aether einige Zeit in Berührung gelassen und wiederholt geschüttelt. Nachdem durch ruhiges Stehen sich alles nicht gelöste abgesetzt hat, wird die klare ätherische Flüssigkeit mit dem doppelten Gewicht starken Alkohols vermischt. — Zweckmässiger ist es, um ein gleiches Präparat zu erhalten, eine bestimmte Quantität Eisenchlorid sogleich in dem Gemenge von Aether und Weingeist vollständig zu lösen. Nach der preussischen Pharmacopoe soll 1 Thl. wässeriges Eisenchlorid von 1,535 bis 1,540 specif. Gewicht (*Liquor ferri sesquichlorati*, 16,66 Proc. Eisen enthaltend) in 16 Thln. Aetherweingeist (1 Thl. Aether auf 3 Thle. Weingeist) gelöst werden. Nach Mohr wird 1 Thl. krystallisirtes Eisenchlorid in 12 Thln. Aetherweingeist (*Liquor anodynus Hoffmanni*) gelöst.

Die nach der einen oder andern Weise erhaltene goldgelbe Lösung von Eisenchlorid wird in engen, hohen, gut verschlossenen Gläsern von farblosem Glase dem Sonnenlichte ausgesetzt, bis sie farblos geworden ist. Das Bleichen geschieht hier dadurch, dass sich das Eisenchlorid in Eisenchlorür umwandelt, während das dabei ausgetretene Chlor zersetzend auf den Aether wirkt, wobei sich einen Theils Aethylchlorür bildet, oder Salzsäure, ein anderer Theil des Aethers aber auch durch Entziehung von Wasserstoff zersetzt wird.

Die im Sonnenlichte farblos gewordene Flüssigkeit färbt sich im Schatten bei Zutritt von Luft unvermeidlich alsbald wieder gelb, indem sich wieder Eisenchlorid bildet. Die preussische Pharmacopoe schreibt daher zweckmässig vor, zu der gebleichten Lösung, an einem schattigen Orte stehend, durch Oeffnen des Korks zuweilen Luft zutreten zu lassen, bis sie schwach gelblich geworden ist, welche Farbe das Präparat, an einem schattigen aber nicht dunklem Orte aufbewahrt, dann lange Zeit behält.

Die Lösung darf nicht zu gelb sein, weder freie Salzsäure enthalten, noch einen ockerigen Absatz zeigen, und soll mit Alkalien einen grünlichen Niederschlag von Eisenoxyduloxydhydrat geben, nicht einen braunen von reinem Oxydhydrat. Sie muss die nach der Vorschrift erforderte Stärke an Eisen und das verlangte specifische Gewicht haben.

Fe.

Beta-Harz
Beta-Orsellsäure u. s. w. } s. unter Harz, Orsellsäure u. s. w.

Beta vulgaris L. u. B. cicla. Eine zu der Familie der *Chenopodiaceae* gehörende Pflanze, ursprünglich im südlichen Europa einheimisch, jetzt in verschiedenen Varietäten in Deutschland, Frankreich, England u. s. w. in grosser Menge cultivirt, da die Wurzeln, die Runkelrübe oder Mangoldwurzel, in bedeutenden Quantitäten theils zur Zuckerfabrikation, theils zur Viehfütterung verwendet werden.

Die Wurzel enthält krystallisirbaren Zucker, der durchaus dem Rohrzucker identisch ist. Braconnot glaubte, dass daneben auch unkrystallisirbarer Zucker darin vorkomme, alle späteren Untersuchungen von Pelouze, Payen, Péligot, Hochstetter u. A. haben jedoch

Digitized by Google

ergeben, dass die gesunde Wurzel nur krystallisirbaren Zucker enthält. Payen[1]) hat namentlich auch Untersuchungen über die Structur der Wurzel und die Vertheilung des Zuckers darin gemacht; zerschneidet man die Rübe perpendikulär auf die Axe, so findet man zunächst unter der Epidermis ein Gewebe, das sich am Lichte schnell grün färbt, und neben Farbstoffen ein flüchtiges Oel enthält; hierunter bis zum Mittelpunkt liegen abwechselnd Zellengefässe und Gefässbündel. In dem aus kleinen cylindrischen Zellen bestehenden Gewebe, welches die Gefässe umgiebt, findet nun hauptsächlich die Abscheidung von Zucker statt. Ausser Zucker finden sich in der Wurzel Holzfaser, Eiweiss, Salze u. s. w. Die Quantität der einzelnen Bestandtheile wechselt nach Varietät der Rübe, Klima, Boden und Düngungsverhältnissen. Payen giebt als mittlere Zusammensetzung einer Zuckerrübe an in 100 Thln.:

Wasser	83,5	Thle.
Zucker	10,5	„
Zellensubstanz und Pektose	0,8	„
Stickstoffsubstanzen	1,5	„
Salze, Pektin etc.	3,7	„

Unter den Salzen finden sich namentlich salpetersaure Salze und Ammoniaksalze, überdies die Basen Kali, Natron, Kalk, Magnesia verbunden mit unorganischen Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, theils mit organischen Säuren, Oxalsäure, Aepfelsäure, dann Kieselsäure, Eisenoxyd u. s. w. Michaelis[2]) giebt an, dass die Rübe nicht Aepfelsäure, sondern Citronsäure enthält, ausserdem eine weiter nicht charakterisirte Rübensäure und Pektinsäure. Buchner[3]) behauptet jedoch auch das Vorhandensein von Aepfelsäure. Die trockene Wurzel gab, nach Sprengel, 5,98, die frische Wurzel, nach Etti, 1,03 Proc. Asche. Meier[4]) führt ausserdem Milchsäure, Buttersäure an, und zwei durch neutrales essigsaures Blei fällbare aber nicht näher untersuchte Säuren, von ihm Erythrobetinsäure und Xanthobetinsäure genannt. Die Asche besteht in 100 Thln.:

	Sprengel.		Etti.	
Kali	23,9		19,5	26,6
Natron	53,1		22,4	30,5
Kalk	4,8		3,2	4,5
Magnesia	2,3		7,0	9,8
Thonerde u. Eisenoxyd (Manganoxyd)	2,3		0,1	0,1
Kieselsäure	1,8	u. Sand	14,1	19,8
Schwefelsäure	2,1		2,5	3,5
Phosphorsäure	2,8		2,4	3,4
Chlor	6,3		1,4	1,9

Die Blätter, welche an manchen Orten als Gemüse benutzt werden, geben, nach Sprengel, getrocknet 15,44 Proc. Asche.

Der Samen des Mangolds enthält 11,6 Proc. Wasser; in 100 Thln. trockener Substanz sind 0,09 Thle. Schwefel und 6,58 Thle. Asche (Way und Ogston).

[1]) Compt. rend. T. XXIV, p. 909 et 985. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXV, S. 57; Bd. CXXX, S. 367. — [3]) Repertor. d. Pharm. [2.] Bd. XLV, S. 175. — [4]) Repertor. d. Pharm. [2.] Bd. XLV, S. 1.

Digitized by Google

	Asche der Blätter.	Asche des Samens.
Kali	36,3	16,1
Natron	21,3	6,8
Kalk	14,9	13,4
Magnesia	5,4	15,2
Thonerde und Eisenoxyd .	1,1	0,4
(Manganoxyd)	0,4	—
Kieselsäure	2,7	1,8
Schwefelsäure	6,3	3,6
Phosphorsäure	4,5	13,3
Chlor	6,9	—
Kohlensäure	—	13,8
Chlornatrium	—	15,3

Fe.

Betulin, Birkencamphor. Ein harzartiger Körper, (1788) von Lowitz [1]) entdeckt, Formel nach Hess [2]) $C_{40}H_{32}O_3$ [3]). Das Betulin ist bis jetzt nur in der äusseren Epidermis der Birkenrinde und in dem daraus dargestellten Birkentheer aufgefunden. Seiner Zusammensetzung nach gehört es in die Reihe der Harze wie Sylvinsäure u. s. w., welche als aus einem Kohlenwasserstoff $C_{5n}H_{4n}$, durch Oxydation entstanden angesehen werden können.

Wird Birkenrinde vorsichtig über Kohlenfeuer erhitzt, so bedeckt sie sich mit einer wolligen Vegetation von Betulin, von dem man auf diese Weise aber nur einen kleinen Theil erhält, indem der grössere Theil zerstört wird. Vortheilhafter stellt man es so dar, dass man aus der trockenen und in kleine Stücke zerschnittenen äusseren Rinde mit siedendem Wasser zuerst alle darin löslichen Bestandtheile auszieht, die Rinde dann wieder trocknet, und darauf mit kochendem Alkohol behandelt; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Betulin ab; durch Abpressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Aether wird es rein erhalten. Die trockene Rinde soll 10 bis 12 Proc. Betulin geben.

Das reine Betulin bildet keine regelmässigen Krystalle, sondern weisse warzenförmige Massen. Es ist geruch- und geschmacklos; unlöslich in Wasser, löslich in 120 Thln. kaltem und 80 Thln. siedendem Alkohol; auch in Aether, in ätherischen und fetten Oelen löst es sich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst, auf Zusatz von Wasser scheidet es sich, wie es scheint, unverändert ab. Reine und kohlensaure Alkalien lösen es nicht auf. Bei 200° C. schmilzt das Betulin zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, unter Verbreitung des aromatischen Geruches der erhitzten Birkenrinde. Nur in einem Luftstrome lässt es sich ohne Zersetzung destilliren, und bildet dann ein sehr voluminöses wolliges Sublimat. *Fe.*

Betuloretinsäure. Nach Kossmann [4]) besteht das Birkenharz aus einer Harzsäure, $HO . C_{72}H_{65}O_9$; sie verbindet sich mit Basen unter Abscheidung von Wasser, wird durch Salpetersäure in Pikrinsäure verwandelt, erleidet aber durch Einwirkung von Schwefelsäure keine Spaltung.

---

[1]) Crell's Chem. Annal. 1788, Bd. I, S. 312. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 161. — [3]) Nach dem Atomgewicht C = 6 berechnet. Hess berechnete nach dem älteren Atomgewicht die Formel $C_{40}H_{33}O_3$. — [4]) Journ. de Pharm. [3.] T. XXVI, p. 197.

Digitized by Google

Beudantin, syn. Nephelin.

Beudantit nannte Léwy ein rhomboëdrisch krystallisirendes Mineral von Horhausen in Nassau, welches auf Brauneisenerz vorkommt und öfter für Pharmakosiderit gehalten wird, jedoch eine eigene Species ist. Es bildet Rhomboëder mit der Basisfläche combinirt, nach welcher es spaltbar ist, die Rhomboëderflächen sind horizontal gestreift. Es ist schwarz bis olivgrün, der Strich ist lichtgrün, frische Krystalle haben diamantartigen Glasglanz, dunkle Wachsglanz, Härte über 4,0. Vor dem Löthrohre leicht schmelzbar zu einer schlackigen grauen Kugel, auf Kohle Bleibeschlag gebend. J. Percy [1] fand als wesentliche Bestandtheile Bleioxyd, Eisenoxyd, Schwefelsäure, Arsensäure und Wasser; nach Rammelsberg ist es: $2(PbO.SO_3) + Fe_2O_3.SO_3 + 3Fe_2O_3.PO_5 + 9HO$; nach Sandberger: $PbO.SO_3 + 3PbO(AsO_5, PO_5) + 3[3Fe_2O_3(AsO_5, PO_5) + 24HO$.

Neuere Untersuchungen [2]) von H. Dauber, A. Krantz, C. Rammelsberg, F. Sandberger und R. Müller haben ergeben, dass der Beudantit bei Montabaur in Nassau und bei Cork in Glandore County in Irland vorkommt, in den Bestandtheilen wechselt und von beiden Fundorten auch Phosphorsäure als Stellvertreter der Arsensäure enthält. Das specif. Gewicht des irländischen fand C. Rammelsberg = 4,295, und nach ihm ist derselbe vor dem Löthrohre unschmelzbar. Der nassauische hat, nach F. Sandberger, das specif. Gewicht = 4,0018 und ist vor dem Löthrohre leicht schmelzbar. *K.*

Bezetta, Schminkläppchen, *Tournesol en drapeaux*, *Bezetta rubra et coerulea*. Der Name scheint aus dem Spanischen abgeleitet, Diminutiv von *bezo*, Lippe, Lippenroth. Die rothe Bezetta wird erhalten durch Eintauchen von leinenen Läppchen in eine Abkochung von Cochenille, und dient zum Schminken. Die blaue Bezetta scheint fast nur Anwendung zum Färben der Rinde einer holländischen Käseart zu finden, indem man die fertigen Käse kurze Zeit in Wasser taucht, welches durch Einlegen blauer Tournesollappen gefärbt ist. Beim Trocknen geht die Farbe wahrscheinlich durch Einfluss von Essigsäure in ein eigenthümliches Roth über (Delille).

Die Gewinnung der blauen Lappen findet ausschliesslich in der Gegend von Nîmes statt, in einem Dorfe Gallargues, wonach dieselben auch bisweilen genannt werden. Sie verdanken ihre Farbe dem Safte einer Pflanze, *Chrozophera tinctoria*, zur Familie der Euphorbiaceen gehörig. Einen Tag nach dem Einsammeln wird diese Pflanze in einen kreisrunden Trog gebracht, in dem ein circa 60 Centner schwerer Mühlstein aufrecht umläuft. Man presst die in einer Viertel Stunde genügend gequetschte Pflanze in Pressen aus. Der ablaufende Saft ist von dunkelblaugrüner Farbe, er wird sofort zum Eintauchen rein gewaschner, fettfreier leinener Lappen benutzt und müssen dieselben so lange darin geknetet werden, bis alle Theile ganz gleichmässig durchdrungen sind. Hierauf hängt man sie mittelst Dornhaken an Schnüre, welche der Sonne und dem Winde möglichst ausgesetzt sind, auf, damit das Trocknen möglichst schnell stattfinde. Sobald dieselben trocken geworden, setzt

---

[1]) Philosoph. Magazin, Bd. XXXVII, p. 161; Kenngott's Uebersicht 1850 — 1851, S. 58; 1855, S. 21. — [2]) Kenngott's Uebersicht 1856 — 1857, S. 34.

Digitized by Google

man sie dem Aluminadou aus. Es besteht dies aus einer Schicht frischen, im Anfange der Gährung befindlichen Maulesel- oder Pferdemistes von 1 bis $1^1/_2$ Fuss Dicke, auf welche man etwas zerschnittenes Stroh ausgebreitet hat um die aufzulegenden Lappen vor der unmittelbaren Berührung mit dem Miste zu schützen. Man bedeckt dieselben nun noch mit Stroh oder grobem Zeug. Von Zeit zu Zeit müssen sie gewendet werden, damit beide Seiten eine gleichmässige Färbung erhalten und der Zeitpunkt wahrgenommen wird, wo sie zu entfernen sind, denn bei zu langer Einwirkung des Mistdampfes vergeht die Farbe, wird gelblich und kann nicht wieder hergestellt werden. Ungefähr eine Stunde Zeit pflegt zu genügen. Die Lappen werden dann nochmals in eine neue Lösung des Farbstoffs getaucht, welche man erhalten hat, indem man die Pressrückstände der Pflanze mit etwa halbsoviel Urin anfeuchtet, als man noch Saft darin vorhanden glaubt und zum zweitenmale presst. Die Lappen werden wieder so rasch als möglich getrocknet und fühlen sich nun steif, wie gestärkt an, während sie, aus dem Aluminadou kommend, weich sind [1]). Nach Nissole wurde früher ein sicheres aber längeres Verfahren befolgt. Man färbte die Lumpen ebenfalls im frischen Safte der Pflanze, vermischte ein Pfund Kalk mit ? Pfund gefaultem Urin, goss etwas Alaunlösung hinzu, woher wahrscheinlich der Name Aluminadou, legte einen Fuss hoch über dies Gemisch Latten und Schilf, worauf man die Lappen ausbreitete, und bedeckte sie mit alten Tüchern; mehr als 24 Stunden waren bis zur genügenden Einwirkung erforderlich, und man hatte ein Verderben wenig zu befürchten.

Es sollen circa 1000 Centner solcher Lappen jährlich angefertigt werden, und der Anbau der Pflanze ebenso lohnend wie Getreidebau sein.

Von der Lackmus oder Tournesol in Stücken genannten blauen Farbe unterscheidet sich die Farbe der Bezetta aus *Chrozophora* oder *Croton tinctoria* gewonnen dadurch, dass sie zwar durch Säuren ebenfalls aber langsamer geröthet wird, Ammoniak und Alkalien aber die blaue Farbe nicht wieder herzustellen vermögen. Nach Joly findet sich der bei raschem Trocknen an der Luft blau werdende Stoff in dem Safte aller Theile der Pflanze in ungefärbtem Zustande. Auch meint er, dass *Chrozophora oblongifolia* und *plicata*, *Croton tricuspidatum* und *Mercurialis perennis* und *tomentosa* denselben Farbstoff liefern könnten.

F.

Bezoar [2]) (der Wortbedeutung nach Gegengift). So werden verschiedenartige, mehr oder weniger runde Concretionen aus den Pansen verschiedener Wiederkäuer bezeichnet. Sie sind vielfach untersucht von Fourcroy, von Vauquelin, John, Taylor, Guibourt, später von Göbel, Lipowitz, von Wöhler und Merklein und von Göbel jun. Nach diesen Untersuchungen kann man diese Bezoare meist als Darmsteine ansehen.

---

[1]) Joly, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VI, p. 111; Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXXVII, S. 29 u. ff.

[2]) Fourcroy, Gehl. N. Journ, 1804, Bd. III, S. 555. — Vauquelin, Annal. de chim. [1.] T. LXXXIII, p. 138. — John, Schweigg. Journ. Bd. XII. S. 63. — Guibourt, Compt. rend. de l'academ. T. XVI, p. 130; Journ. de pharm. [3.] T. III p. 168.; Pharm. Centralbl. 1843, S. 700. — Taylor, Lond., Edingbh., and Dubl. Philos. Magaz. and Journ. of sc., No. 184, p. 36. u. No. 186, p. 192. Pharm. Centralbl. 1846, S. 497. — Lipowitz, Archiv d. Pharm. Bd. XLIII, S. 41. Vergl. auch Ellagsäure und Lithofellinsäure.

Digitized by Google

Der chemischen Zusammensetzung nach kann man nach den vorhandenen Untersuchungen neun verschiedene Arten solcher Concremente unterscheiden (Taylor); sie bestehen nämlich der Hauptmasse nach 1) aus phosphorsaurem Kalk, oder 2) aus phosphorsaurer Magnesia, 3) aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, 4) aus oxalsaurem Kalk, 5) aus vegetabilischen Fasern, 6) aus thierischen Haaren, 7) aus Ambra, 8) aus Lithofellinsäure oder endlich 9) aus Ellagsäure (Bezoarsäure von Lipowitz).

Bei den eigentlichen Bezoaren unterscheidet man dem Vorkommen nach dreierlei Arten derselben: orientalische, occidentalische und deutsche Bezoare.

Orientalischer oder echter Bezoar findet sich bei dem Bezoarbock (*Capra aegagrus*) und der Gazelle (*Antilope Dorcas*) in kugeligen oder ovalen erbsen- bis faustgrossen Stücken, welche aus einzelnen dünnen, um einen fremdartigen Kern concentrisch gelagerten Lamellen bestehen. Die echten orientalischen oder harzigen Bezoare kommen meistens aus Persien, zum Theil aus Golconda. Die persischen Bezoare sollen zum Theil Darmsteine einer wilden persischen Gebirgsziege (Pasen) sein, sie heissen deshalb eigentlich Pasalor, woraus Bezoar entstanden ist. Eine andere Art der orientalischen Bezoare, welche man Pedru Bugia nennt, stammt von *Babianum cyrocephalum* und ist ganz besonders geschätzt (Kämpfer). Wie sehr überhaupt im Orient die Bezoare geschätzt sind, dafür spricht die Thatsache, dass der Schah von Persien 1808 an Napoleon einen solchen Bezoar übersandte.

Die echten orientalischen Bezoare sind durch den glänzenden harzigen Bruch charakterisirt, weshalb Fourcroy und Vauquelin sie auch als harzige Bezoare bezeichnen; sie sind geruch- und geschmacklos, so gut wie unlöslich in Wasser und in wässeriger Salzsäure; in wässeriger Kalilauge lösen sie sich grösstentheils; beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Verbreitung eines angenehmen Geruchs, und verbrennen an der Luft meistens unter Rücklassung von wenig Asche. Dieses Verhalten unterscheidet die echten harzigen Bezoare von den nachgemachten; die echten dürfen, in heissem Wasser aufgeweicht, dasselbe nicht färben und keinen Gewichtsverlust erleiden, und, mit einem glühenden Eisendraht berührt, dürfen sie denselben nicht oder kaum eindringen lassen (Tavernier).

John nannte den organischen, in alkalischen Flüssigkeiten löslichen Bestandtheil der echten Bezoare Bezoarstoff, man muss aber der Zusammensetzung nach besonders zwei verschiedene Arten der harzigen Bezoare unterscheiden, die, welche aus Bezoarsäure oder Ellagsäure (s. d. A.), und die, welche aus Lithofellinsäure (s. d. A.) bestehen.

Die aus Ellagsäure bestehenden Steine, von der Grösse einer Bohne bis zu der eines kleinen Hühnereies, sind von bräunlicher oder fahler Farbe, zuweilen olivengrün, zuweilen marmorirt, von eiförmiger oder nierenförmiger Gestalt; sie haben oft eine glänzende Oberfläche und zeigen muscheligen Bruch; ihr specif. Gewicht ist etwa 1,6. Sie zeigen einen schwachen, aber angenehmen, ambra- oder moschusartigen Geruch, der sich besonders beim Auflösen derselben in Lauge bemerkbar macht; sie schmelzen beim Erhitzen nicht, sondern verkohlen, und die Masse belegt sich mit gelben glänzenden Krystallen; sie lösen sich schwierig und nur zum Theil in Alkohol, und sind fast unlöslich in Ammoniak.

Digitized by Google

Die aus Lithofellinsäure bestehenden Bezoare sind den vorigen im Ganzen ähnlich, sie zeigen mehr Wachsglanz, und sind in der Regel mehr grün, sie unterscheiden sich wesentlich durch das specif. Gewicht von 1,1, sowie auch dadurch, dass sie schmelzbar und in Alkohol leicht löslich sind. Sie enthalten ausser Lithofellinsäure dem Gallenfarbstoff ähnliche Körper, und sind daher vielleicht als Gallensteine zu betrachten.

In den echten Bezoaren befindet sich meist ein als Kern dienender fremder Körper, Baumrinde oder dergl. Nach Kämpfer's Ansicht verdanken die Bezoare ihre Bildung und ihre Zusammensetzung unmittelbar den harzigen Bestandtheilen der Pflanzen, von welchen die Thiere sich nähren; Guibourt findet, dass überhaupt zwischen den in einer Gegend herrschenden Pflanzen und zwischen den Secreten der von diesen Pflanzen sich nährenden Thiere eine merkwürdige Uebereinstimmung herrsche, wie dies namentlich beim sibirischen und canadischen Castoreum sich zeige, deren Geruch unter sich verschieden ist, denn während das eine mehr den Harzgeruch der in Canada wachsenden Kiefern hat, besitzt das sibirische einen Geruch, welcher an das in der Wärme aus Birkenrinde sich bildende Oel erinnert.

Der occidentalische Bezoar stammt häuptsächlich von der Kameelziege (*Auchenia Lama*) und dem Schaafkameel (*A. Vicunna*); sie kommen hauptsächlich aus Süd-Amerika, wo diese Thiere leben, sind der äusseren Beschaffenheit nach dem orientalischen ziemlich ähnlich, verhalten sich aber ganz verschieden, da sie der Hauptmasse nach aus basisch-phosphorsaurem Kalk gemengt mit wenig organischer Substanz bestehen, lösen sich daher in wässeriger Salzsäure, aber nicht in wässerigen Alkalien, und hinterlassen beim Verbrennen viel Asche.

Die deutschen Bezoare stammen von der gemeinen Gemse (*Antilope rupicapra*) und haben daher auch den Namen Gemskugeln oder *Aegapropilae*, sie bestehen meist aus verfilzten Pflanzenfasern und Thierhaaren, welche mit einem lederartigen Ueberzug von getrocknetem Schleim versehen sind. *Fe.*

Bezoardicum animale, ein veraltetes aus dem getrockneten Herzen und der Leber der Viper (*Coluber berus*) bereitetes Medicament, welches dem Bezoar ähnlich (daher sein Name) als Gegengift dienen sollte.

Bezoardicum minerale hiess bei den alten Chemikern die Antimonsäure, besonders die aus Antimonbutter mit Salpetersäure dargestellte [1]).

Bezoarsäure, syn. mit **Ellagsäure** und zuweilen auch mit **Lithofellinsäure** (s. d. Art.).

Bezoarstoff s. **Bezoar**.

Biamide s. **Diamide** unter **Amide** (Bd. I, S. 689).

Bibenzoilimid. Product der Verwandlung von Benzoylwasserstoff durch Ammoniak (s. Benzoylwasserstoff, Abkömmlinge S. 947).

Bibergeil, *Castoreum*. Sondert sich bei dem gemeinen und dem amerikanischen Biber (*Castor fiber L.* und *Castor americanus Fr. Cuv.*), und zwar bei beiden Geschlechtern in zwei zusammenhängenden

---

[1]) Kopp, Geschichte der Chemie, Bd. IV, S. 108.

Digitized by Google

Beuteln ab, die sich beim Männchen hinter der Vorhaut, beim Weibchen etwas oberhalb der Mündung der Scheide vorfinden. Die Beutel stehen mit zwei anderen sackartigen Behältern in Verbindung, die eine stark riechende, gelbbraune, ölige Flüssigkeit, das sogenannte Bibergeilfett einschliessen. Man unterscheidet 1) russisches, moskowitisches oder sibirisches, 2) bayerisches (beide von *C. Fiber*) und 3) amerikanisches, canadisches oder englisches Bibergeil von *C. americanus*). Am geschätztesten ist das russische Bibergeil. Es kommt in festen, vollen, schwärzlichen oder schwärzlichbraunen, nicht mit Haaren besetzten, rundlichen, 3 bis 5 Unzen schweren Beuteln vor, die eine mehr oder weniger gleichmässige, dichte, öfters im Innern kleine Höhlungen zeigende Masse enthalten. Diese Masse ist von dem papierdicken Zellgewebe durchzogen, bisweilen soll es jedoch auch fehlen, ohne dass daraus auf eine Verfälschung zu schliessen sei. Bei vorsichtigem Einschneiden lassen sich von den russischen Beuteln mehrere Häute abziehen. In ganz frischem Zustande ist das Bibergeil weich, von Salbenconsistenz, nach dem Trocknen fest, gelblichbraun oder röthlichbraun, etwas wachsglänzend. Es riecht eigenthümlich stark, schmeckt bitterlich, gewürzhaft, im Schlunde etwas beissend, anhaltend. Mit Wasser bildet es einen blassbraunen, beim Erkalten hell bleibenden Auszug; beim Erhitzen schmilzt es theilweise unter Aufblähen. — Die Beutel des bayerischen Bibergeils, welches an Güte mit dem russischen wetteifert, sind länglich oder rundlich, auch birnförmig, von oft bedeutender Grösse. — Das amerikanische Bibergeil bildet kleinere, längere und schmälere Beutel als das russische, von 1 bis 3 Unzen Gewicht; die Haut ist meist uneben, runzlich, dünner und lässt sich nicht in Schichten abziehen; der Geruch etwas schwächer. Oefters ist es noch mit den Fettbeuteln zusammenhängend. Die innere mit dem Zellgewebe durchzogene Masse ist der Farbe nach öfters verschieden, bald gelb ins graue und braune, bräunlichschwarz oder rothbraun, häufig harzglänzend. Es verhält sich beim Erhitzen dem russischen Bibergeil analog; der wässerige Auszug ist fast ungefärbt, trübt sich beim Erkalten.

Nach den Analysen von Brandes hat das russische und canadische Bibergeil folgende Zusammensetzung:

	Canad. B.	Russisch. B.
Flüchtiges Oel	1,00	2,00
Bibergeilharz	13,85	58,60
Cholesterin	—	1,20
Castorin	0,33	2,50
Albumin	0,05	1,60
Leimartige Substanz	2,30	2,00
In Alkohol u. Wasser lösl. Extract	0,20	2,40
Kohlensaures Ammoniak	0,82	0,80
Phosphorsaurer Kalk	1,40	1,40
Kohlensaurer Kalk	33,60	2,60
Schwefels. Kali, Kalk u. Magnesia	0,20	—
Mit Kali ausgezogene leimähnliche Substanz	2,30	8,40
Mit Kali ausgezogene, leimähnl. in Alkohol lösl. Substanz	—	1,60
Membranen, Haut u. s. w.	20,00	3,30
Wasser und Verlust	22,83	11,70

Bei der Destillation von *Castoreum canadense* mit Wasser fand Wöhler [1]), wie er bereits früher [2]) vermuthete, Carbolsäure, zugleich auch Benzoësäure, Salicin, und vermuthet das Vorhandensein von Ellagsäure und Salicylsäure. Es gelang jedoch nicht dieselben mit Bestimmtheit nachzuweisen.

Nach E. Weber ist das Castoreum die durch die gefässreiche Lederhaut des *Praeputium penis* und *clitoridis* abgesonderte Hautsalbe. C. G. Lehmann [3]) bestätigte diese Ansicht durch eine vergleichende Untersuchung der gleichen Absonderungen beim Pferde und bei dem Menschen und fand in allen Sorten Castoreum durch das Mikroskop beträchtliche Mengen von schwefelsaurem, oxalsaurem und namentlich kohlensaurem Kalk.

Er behandelte ferner nacheinander mit Aether, Alkohol, Wasser und verdünnter Essigsäure A. frisches deutsches, B. geräuchertes russisches, endlich C. canadisches Castoreum und D. *Smegma praeputii* vom Pferde, E. vom Menschen.

	A.	B.	C.	D.	E.
Aetherextract	7,4	2,5	8,2	49,9	52,8
Alkoholextract	67,7	64,3	41,3	9,6	7,4
Wasserextract	2,6	1,9	4,8	5,4	6,1
Essigsäure-extract: kohlens. Kalk	14,2	18,5	21,4	5,4	9,7
Essigsäure-extract: eiweissartige Subst.	2,4	3,4	5,8	2,8	5,6
Häutige Theile	5,7	9,4	18,4	26,8	18,5

Die ätherischen Auszüge enthielten verseifbare Fette, Cholesterin und Castorin, ein in Wasser so fein vertheilbares Fett, dass es löslich erscheint, durch Pettenkofer's Gallenprobe mit Schwefelsäure und Zucker konnte besonders leicht im frischen Castoreum Galle nachgewiesen werden. Alle untersuchten Absonderungen enthielten fettsaure und harzsaure Alkalien, einen Proteïnkörper, von dem jedoch nicht entschieden werden konnte, ob er dem Albumin oder Caseïn ähnlich sei und der von den durch Essigsäure aufgelösten Hüllen der Fettkügelchen herzurühren schien.

Saugier, Brandes, Batka, Riegel fanden schon Benzoësäure in dem Castoreum. Lehmann [4]) hält es wahrscheinlich, dass dieselbe ursprünglich als Hippursäure vorhanden gewesen, während Wöhler sich durch Versuche überzeugt hat, dass dieselbe nicht aus Hippursäure entstanden sein könne und dass keine Zimmtsäure zugegen war. Harnsäure fanden weder Lehmann noch Wöhler.

An Mineralbestandtheilen hat Lehmann nur wenig lösliche Salze, etwas Chlornatrium und Salmiak darin aufgefunden, ferner phosphorsaures Natron-Ammoniak und reichlich phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia.

Bizio [5]) stellte aus dem Castoreum zuerst das Castorin oder den Bibergeilcamphor dar, durch Auskochen desselben mit starkem Alkohol, Abscheidung des Cholesterins durch Abkühlen, Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit auf $^1/_4$, woraus es als gelblich krystallinische Masse

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. v. Liebig u. Wöhler, Bd. LXVII, S. 360. — [2]) Ebendas. Bd. XLIX, S. 360 u. Bd. LXV, S. 344. — [3]) Berichte d. Gesellsch. d. Wissens. zu Leipzig 1848; daraus Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 588 — [4]) Lehmann, Lehrb. d. phys. Chem. 2. Aufl. Bd. II, S. 330. — [5]) Trommsdorff N. Journ. d. Pharm. Bd. XI, Hft. 1, S. 300; Brandes' Arch. Bd. XI, S. 110 u. 119; Winkler: Geiger's Mag. Bd. XIII, S. 171.

Digitized by Google

sich abscheidet. Es ist nicht verseifbar, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, viel weniger bei niedriger Temperatur; auch ätherische und fette Oele lösen es nur in der Wärme, man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol und erhält es dann in kleinen vierseitigen Nadeln, die leicht zerreiblich sind erst über 100° C. schmelzen; bei höherer Temperatur verkohlt es und verbrennt ohne Rückstand. Salpetersäure bildet daraus Castorinsäure oder Bibergeilcamphorsäure, wenn sie damit in concentrirtem Zustande erhitzt wird (Brandes), unter Entwickelung von salpetriger Säure. Man kann die grösste Menge der Salpetersäure davon abdestilliren. Die Castorinsäure, welche sich in gelblichen krystallinischen Körnern abscheidet, ist leicht löslich in wässerigen Alkalien und wird bei Uebersättigung derselben mit starken Säuren aus den Lösungen gefällt.

Wenn man die Lösung, aus der sich das Castorin abgeschieden hat, zur Trockne bringt, den Rückstand mit Wasser auszieht, dann denselben in heissem Alkohol löst und das Filtrat abdampft, so erhält man eine schwarzbraune, glänzende, spröde, in Aether fast unlösliche Masse, welche von wässerigen Alkalien leicht gelöst und von Säuren aus diesen Lösungen vollständig gefällt wird, die Brandes Castoreum-Resinoid oder Bibergeilharz nennt.

Durch wiederholte Destillation von Wasser über frische Portionen von Bibergeil erhält man das ätherische Bibergeil- oder Castoreum-Oel, aus frischem russischen Bibergeil etwa 2 Proc., aus canadischem nur 1 Proc. Es ist blassgelb, dickflüssig, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, von scharfem, bitterem Geschmack. *V.*

Bibergeilcamphor
Bibergeilcamphorsäure
Bibergeilharz
Bibergeilöl
} s. Bibergeil.

Biberharn. Der Harn des Bibers enthält, nach Vauquelin[1]), kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia in Lösung, Harnstoff, hippursaures Natron und andere im Harn pflanzenfressender Thiere gewöhnlich vorkommende Salze; vegetabilische Stoffe aus der Weidenrinde, der gewöhnlichen Nahrung des Bibers, dadurch nachgewiesen, dass in Alaunlösung gebeitztes Zeug sich im Biberharn gerade so färbt, wie in einem Aufguss von Weidenrinde. Phosphorsaure Salze und Harnsäure finden sich nicht im Harn.

Bicarbamid ist der Harnstoff genannt, weil er sich als ein Biamid der Kohlensäure ansehen lässt, $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ H_4\end{matrix}\right\} N_2$ (s. 1. Aufl. Bd. III, S. 806).

Bichurinstearyl, das Radical der

Bichurimstearylsäure, syn. mit **Pichurimtalgsäure.**

[1]) Annal. de chim. T. LXXXII, p. 197.

Bicolorin, syn. **Aesculin.**

Bieberit, syn. mit **Kobaltvitriol** (s. d. Art. 1. Aufl. Bd. IV. S. 421.

Bielurilsäure nennt Rochleder die im Caffeïn angenommene Atomgruppe $C_8 H_2 O_4, C_4 H_4$ (s. Caffeïn).

Bienenharz, Stopfwachs, ist eine braungelbe, zähe, klebrige Substanz, mit welcher die Bienen die Risse der Körbe überziehen, um Licht und Luft abzuhalten. Diese Masse, ein Gemenge von harzigen und wachsartigen Substanzen, ward früher zur Bereitung von Pflaster und Salben verwendet. *Fe.*

Bienenwachs s. **Wachs.**

Bier, *Bière*, *Beer*. Das Bier ist ein gegohrener und noch langsam gährender Auszug aus gemeischtem Malze. Seine wesentlichen Bestandtheile sind daher: Malzextract (Meischextract), Alkohol, Kohlensäure und das als Lösungsmittel dienende Wasser; es ist eine kohlensäurehaltige Lösung von Malzextract und Alkohol.

Das Malzextract des Bieres besteht hauptsächlich aus Stärkegummi und Stärkezucker; nur verhältnissmässig kleine Mengen von stickstoffhaltigen Substanzen, von sogenannten Proteïnstoffen, und von verschiedenen Salzen, namentlich Phosphorsäure-Salzen von Kalk und Magnesia, kommen noch darin vor. Die saure Reaction des Malzauszugs bringt die letzteren in Lösung.

Ist das Bier aus Darrmalz gebraut, so finden sich in seinem Malzextracte das Gummi und der Zucker zum Theil in caramelisirtem, durch Röstung verändertem Zustande, und wurde Hopfen beim Brauen angewandt, so sind Bitterstoff und Aroma des Hopfens vorhanden.

Es leuchtet ein, wie sehr verschieden das Bier sein kann nach der Menge des Malzextracts, des Alkohols und der Kohlensäure, nach dem Verhältnisse in welchem diese vorhanden sind und danach, ob es aus Luftmalz, schwach oder stark gedarrtem Malze, ohne Hopfen, mit wenig oder viel Hopfen gebraut wurde. Nicht minder haben aber auch Abänderungen im Brauverfahren, und deren können sehr viele stattfinden, auf die Beschaffenheit des Bieres entschiedenen Einfluss. Die Zahl der Gattungen und Arten von Bier ist deshalb sehr gross.

Nach der Farbe, welche alle Abstufungen zwischen Blassgelb und Dunkelbraun umfasst, unterscheidet man Weissbiere und Braunbiere. Die ersteren werden aus Luftmalz, die letzteren aus verschieden stark gedarrtem Malze gebraut.

Durch Obergährung erzielte Biere heissen obergährige Biere; durch Untergährung gewonnene, untergährige Biere.

Biere, welche sich lange aufbewahren lassen, wie starke und stark gehopfte Biere, werden Lagerbiere genannt; Biere, welche sich nicht lange halten, nennt man Schenkbier (Schanckbier), die leichteren an manchen Orten auch Flaschenbiere.

Nach dem Betrage des Gehalts an Malzextract, der im Allgemeinen zwischen 4 bis 15 Procent liegt, nur bei der Braunschweiger Mumme weit grösser ist, unterscheidet man substanziöse, (fette, reiche,

Digitized by Google

xtractreiche) Biere und magere, (arme, trockene) Biere. Je reicher an Malzextract das Bier ist, desto runder, voller erscheint es auf der Zunge, desto mehr Körper hat es.

Nach dem Gehalte an Alkohol nennt man die Biere stark oder chwach, schwer oder leicht. Der Alkoholgehalt liegt im Allgemeinen wischen 2 bis 8 Proc.; je grösser er ist, desto berauschender wirkt atürlich das Bier.

Je mehr Kohlensäure das Bier enthält, desto stärker perlt, mousirt es. Die Menge der Kohlensäure beträgt 0,1 bis 0,5 Procent.

Häufig hat man von einer Art Bier eine an Extract und Alkohol eichere Sorte und eine daran ärmere Sorte. Jene heisst dann wohl as Doppelbier, diese das einfache Bier, Schmalbier oder Dünnbier.

Manche Biere führen besondere Namen. Porter und Ale sind allgemein als englische Biere bekannt. In früherer Zeit hatten viele Städte igenthümliche Biere mit oft sehr sonderbaren Namen. Die meisten lieser Localbiere haben dem besseren Geschmacke des Publicums weihen müssen, nur wenige stehen noch im Rufe. Brüssel hat Lambik, Mars und Faro, Braunschweig die Mumme. Jetzt benennt man ausgezeichnetere Biere nach der Stadt oder der Localität wo sie gebraut werden. In Frankreich sind die Biere von Strassburg und Lyon sehr beliebt; n Belgien das Weissbier von Löwen (Louvain); in Deutschland schätzt nan das Münchener, Nürnberger, Erlanger, Kulmbacher Bier. Mit lem Namen bayrisches Bier umfasst man alle Biere, welche nach den n Bayern üblichen Braumethoden gebraut sind.

Der Gehalt der verschiedenen Arten und der wichtigeren Sorten von Bier, an Malzextract, Alkohol und Kohlensäure, namentlich an den beiden ersteren, ist sehr häufig durch Untersuchungen ermittelt worden. Nur aber, wenn dem Resultate der Analyse eines Bieres Angaben über Farbe, Geschmack und Stärke des Moussirens beigefügt sind, erhält man ein verständliches Bild von der Beschaffenheit des Bieres (s. Bier, Untersuchung desselben). Man wird den Werth der Bier-Analysen nicht überschätzen, wenn man berücksichtigt, dass die Zusammensetzung für ein und dieselbe Art von Bier keine constante ist und sein kann. Das relative Verhältniss zwischen Malzextract und Alkohol muss sich mit der Zeit, mit dem Alter der Biere ändern, weil eben das Bier ein noch gährendes Getränk ist. Junge Biere sind extractreicher und alkoholärmer, ältere Biere sind alkoholreicher und extractärmer. Auch wird, wie schon oben gesagt, ein und dieselbe Art von Bier häufig mehr oder weniger gehaltreich gebraut, gehaltreicher namentlich wenn es zum Versenden bestimmt ist. Nur aus einer grossen Anzahl von Analysen ein und derselben Art von Bier lässt sich die Beschaffenheit annähernd richtig erkennen.

In der folgenden Tabelle ist deshalb der durchschnittliche Gehalt an Malzextract und Alkohol einiger wichtigen Arten von Bier, nach zahlreichen Analysen, mitgetheilt.

Digitized by Google

Namen der Biere.	Procentgehalt an	
	Malzextract.	Alkohol.
London Ale, zum Export	7 bis 5	6 bis 8
London Ale, gewöhnliches . . .	5 — 4	4 — 5
London Porter, zum Export . .	7 — 6	5 — 6
London Porter, gewöhnlicher . .	5 — 4	3 — 4
Brüsseler Lambik	5,5 — 3,5	4,5 — 6
Brüsseler Faro	5 — 3	2,5 — 4
Bière forte de Strassbourg . . .	4 — 3,5	4 — 4,5
Bière blanche de Paris	8 — 5	3,5 — 4
Bayerisches Bier	6,5 — 4	3 — 4,5
Berliner Weissbier	6,2 — 5,7	1,8 — 2

Die nachstehende Tabelle enthält die speciellen Resultate der Untersuchung einiger Biere:

Namen der Biere.	Procentgehalt an				Namen der Analytiker.
	Malzextract	Alkohol.	Kohlensäure.	Wasser.	
London Porter, von Barkley und Perkins	6,0	5,4	0,16	88,44	Kaiser.
London Porter	6,8	6,9	— [1]	86,3	Balling.
London Porter (Berlin)	5,9	4,7	0,37	89,0	Ziurek.
Burton Ale	14,5	5,9	—	79,6	Hoffmann
Scotsh Ale, Edinburg	10,9	8,5	0,15	80,45	Kaiser.
Ale (Berlin)	6,3	7,6	0,17	85,93	Ziurek.
Brüsseler Lambik	3,4	5,5	0,2	90,9	Kaiser.
Brüsseler Faro	2,9	4,9	0,2	92,0	Kaiser.
Salvatorbier, München	9,4	4,6	0,18	85,85	Kaiser.
Bockbier, München	9,2	4,2	0,17	86,49	Kaiser.
Bayerisches Schenkbier, München .	5,8	3,8	0,14	90,26	Kaiser.
Bayerisches Lagerbier, München, 16 Monate alt	5,0	5,1	0,15	89,75	Kaiser.
Bayerisches Lagerbier, München . .	3,9	4,3	0,16	91,64	Kaiser.
Bayerisches Schenkbier, Braunschweig	5,4	3,5	—	91,1	Otto.
Bayerisches Bier (Waldschlösschen) .	4,8	3,6	—	91,5	Fischer.
Prager Schenkbier	6,9	2,4	—	90,7	Balling.
Prager Stadtbier	10,9	3,9	—	85,2	Balling.
Süssbier, Braunschweig	14,0	1,36	—	84,7	Otto.
Josty'sches Bier, Berlin	2,6	2,6	0,5	94,3	Ziurek.
Werder'sches Braunbier, Berlin . .	3,1	2,3	0,3	94,2	Ziurek.
Berliner Weissbier	5,7	1,9	0,6	91,8	Ziurek.
Bière blanche de Louvain	3,0	4,0	—	93,0	La Cambre
Petermann, Louvain	4,0	6,5	—	89,5	La Cambre
Mumme, Braunschweig	45,0	1,9	—	53,1	Freytag und Bosse.

Zur Vervollständigung der Charakteristik der Biere diene das Folgende:

Ale ist ein helles, mehr oder weniger bitteres (*mild or bitter Ale*)

[1]) Der Strich deutet an, dass die Kohlensäure nicht quantitativ bestimmt wurde.

Digitized by Google

ubstanziöses, starkes Bier. Porter ist ein dunkles, mehr oder weniger itteres, substanziöses, starkes Bier. Die bayerischen Biere sind mässig ıbstanziöse, mässig starke, hellere oder dunklere, mehr oder weniger ittere Biere. Die österreichischen und böhmischen Biere gleichen en bayerischen, nur sind sie oft etwas substanziöser. Die belgischen iere, hinsichtlich des Gehalts an Extract und Alkohol den bayerischen benfalls nahe stehend, haben alle einen säuerlichen Geschmack. Das erliner Weissbier ist ein etwas substanziöses, schwaches, stark mous-rendes Bier. Die Braunschweiger Mumme ist kaum ein Bier zu ennen; sie schmeckt wie Malzextract oder Queckenwurzelextract.

Da jedes Procent Alkohol des Bieres nahezu aus 2 Proc. Zucker es Malzauszuges, der sogenannten Würze, entsteht, so lässt sich aus er mitgetheilten Tabelle annähernd sogleich die Concentration be-chnen, welche die Würzen für die verschiedenen Biere hatten. Das ıtersuchte Waldschlösschen-Bier enthielt 3,6 Proc. Alkohol; diese ıtsprechen nahe 7,2 Proc. Zucker, dazu der Gehalt des Bieres an Malz-ctract im Betrage von 4,8 Proc., ergiebt die Concentration der Würze ı $7,2 + 4,8 = 12$ Proc. Für das Scotsh Ale müsste die Würze ne Concentration von $10,9 + 2 \,.\, 8,5 = 10,9 + 17 = 27,9$ Proc. esitzen.

Man erkennt, dass sehr substanziöse und zugleich sehr starke Biere ie concentrirteste Würze erfordern, den grössten Aufwand an Malz eanspruchen. Mässig substanziöse und zugleich mässig starke Biere erlangen nicht mehr Malz, als substanziöse aber schwache Biere.

Brauen des Bieres[1]). Im Allgemeinen und Wesentli-ıen besteht die Kunst Bier zu brauen darin: Malz zu bereiten (das eisst Getreide auf zweckmässige Weise keimen zu lassen), aus dem alze durch die Operation des Meischens einen zuckerigen Auszug, ne Würze darzustellen, diese, in der Regel wenigstens, mit Hopfen ı kochen und dann, nach hinreichender Abkühlung, in Gährung zu ingen.

Der ganze Brauprocess zerfällt hiernach in drei, von einander hr verschiedene Operationen, nämlich:

die Bereitung des Malzes,
die Darstellung der Würze,
die Gährung der Würze.

Bei weitem die grössere Menge von Bier wird aus Gerstenmalz reitet, Weizenmalz kommt seltener, und dann meist nur als Zu-tz zu Gerstenmalz in Anwendung, Roggenmalz benutzt man nie, Hafer-ılz nur ganz ausnahmsweise.

Das Malzen des Getreides ist für den Brauprocess durchaus noth-endig, um Diastas zu erzeugen (siehe dies). In dem ungemalzten Ge-eide ist nur der zuckergebende Stoff, das Stärkmehl, vorhanden, es ılt der zuckerbildende Stoff, das Diastas. In dem gemalzten Getreide den sich beide. Da das Diastas des Malzes hinreicht, eine grössere enge von Stärkmehl in Zucker umzuwandeln, als in dem Malze selbst thalten ist, so kann allerdings ein Theil des Malzes durch ungemalz-

[1]) Balling, Die Gährungschemie. G. La Cambre, Traité complet de la fa-kation des bières et de la Destillation. Heiss, Der bayerische Bierbrauer. to, Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe. P. Mül-, Handbuch für Bierbrauer.

Digitized by Google

tes Getreide oder durch andere stärkmehlhaltige Substanzen ersetzt werden, wodurch eigenthümliche Arten von Bier entstehen, von denen später die Rede sein wird (belgische Biere, Kartoffelbier).

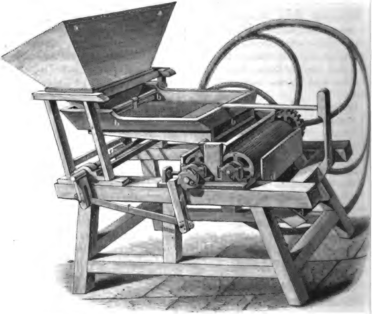
Die Bereitung des Malzes ist in dem Artikel Malz ausführlich abgehandelt; es kann daher ganz auf diesen Artikel verwiesen werden.

Das Malz muss für den Brauprocess zerkleinert, es muss geschroten, gebrochen werden.

Die Zerkleinerung kann entweder durch die Steine einer gewöhnlichen Mahlmühle, oder aber durch eiserne Walzen (Quetschmaschinen) bewerkstelligt werden. Der gehörige Grad der Zerkleinerung ist hierbei von grosser Wichtigkeit. Zu stark zerkleinertes Malz lässt sich schlecht mit Wasser verarbeiten, setzt sich bei dem Meischen sehr fest und entlässt die Würze nur schwierig. Es ist am besten, wenn der Mehlkörper in ein feines Pulver verwandelt, die Spelze nur gespalten wird. Dies erreicht man durch Quetschwalzen, selbst bei trockenem Malze sehr leicht; für das Schroten zwischen Mühlsteinen muss aber die Spelze vorher dadurch zäher gemacht werden, dass man das Malz 12 bis 24 Stunden vor dem Schroten, mit etwas Wasser besprengt, genetzt, einsprengt, und dann öfters umsticht.

Fig. 81 zeigt die unter dem Namen „Rheinische Schrotmühle" sehr verbreitete und zweckmässige Walzen-Quetschmaschine von Blumenthal in Darmstadt.

Fig. 81.



Aus dem Rumpfe *a a* gelangt das Malz auf den, aus doppelten Sieben bestehenden Schuh *b b*, von denen das obere zum Zurückhalten der gröberen Einmengungen, der Steine, das untere, feinere, zur Ent-

Digitized by Google

fernung des Staubes u. s. w. dient. Von dem unteren Sieb fällt das Malz dann in den kleinen Rumpf, welcher über den gereiften Quetschwalzen *c c* befestigt ist. Das Schrot fällt aus *d*. Die von *c* bewegte Hebelvorrichtung *f f* rüttelt den Siebschuh. Wie das Schwungrad andeutet, ist die Maschine zum Betriebe mit der Hand eingerichtet, es versteht sich von selbst, dass sie auch mit einer mechanischen bewegenden Kraft in Verbindung gesetzt werden kann.

Darstellung der Würze, Meischprocess. Um aus dem Malzschrote einen möglichst extractreichen Auszug (Würze) zu erhalten, muss dasselbe dem Meischprocesse unterworfen werden. Das Meischen ist die Behandlung des Malzschrotes mit Wasser bei der Temperatur, bei welcher das Stärkmehl von dem Diastas in Gummi und Zucker verwandelt wird, nämlich bei 60⁰ bis 75⁰ C., 48⁰ bis 60⁰ R. (s. Diastas und Stärkmehl).

Zum Meischen dient der Meischbottich, welcher häufig zugleich Seihbottich ist. Er hat dann, ein paar Zoll über dem Boden, einen zweiten durchlöcherten Boden (Seihboden, Loseboden), welcher aus einzelnen Theilen besteht, die leicht eingelegt und herausgenommen werden können, oder es sind in demselben, über Vertiefungen des wirklichen Bodens, durchlöcherte Platten (Seihplatten) von starkem Kupferblech, Messingblech oder von Gusseisen vorhanden, welche so in einem Falze liegen, dass sie mit dem Boden eine Ebene bilden, nicht hervorragen.

Für grössere Betriebe ist der Meischbottich mit einem Rührwerke zum Vermischen des Schrotes mit dem Wasser und zum Durcharbeiten der Meische ausgestattet. Die Construction solcher Rührwerke ist sehr verschieden, sehr einfach bis höchst complicirt.

Fig. 82 (s. f. S.) zeigt einen mit Rührwerk versehenen Meischbottich für mässig grossen Betrieb. Die Figur dient zugleich zur Erläuterung der schon besprochenen und noch zu besprechenden Theile des Bottichs.

a a sind die Seihplatten über den ausgestemmten Vertiefungen des Bodens. Von den Vertiefungen gehen Röhren *a b*, welche in das Hauptabflussrohr *b b* treten.

Unter dem Hahne dieses Rohres befindet sich eine, in die Erde gegrabene, mit Kupferblech ausgeschlagene Cisterne, der Grand, (Unterstock, Sarg, Würzebrunnen,) zur Aufnahme der abfliessenden Würze.

Das Rohr *c*, welches ausserhalb des Bottichs auf dem Abflussrohre steht, dient dazu, das Wasser von unten, durch die Seihplatten, zu dem Schrote treten zu lassen. Es wird der Pfaff genannt. Fehlt das Rührwerk, so geht der Pfaff in dem Bottiche an der Wand hinab unter eine Seihplatte oder unter den Seihboden. Bei hölzernen Seihboden ist es gewöhnlich ein vierseitiger hölzerner Schlauch.

d e sind die conischen Räder, durch welche die stehende vierseitige Achse *f* des Rührwerkes die drehende Bewegung erhält. Das Flügelsystem *g g* ist verschiebbar auf der Achse; es hängt an den Ketten *h h*, welche über die Rollen *i i* laufen, und kann mittelst der Kurbel *k* in den Bottich gelassen oder aus demselben gehoben werden. *l* ist ein Sperrkegel, durch welchen sich das Flügelsystem an beliebiger Stelle festhalten lässt. Die Vorrichtung macht es möglich die Flügel allmälig in die Schrotmasse einzusenken und so nach und nach den Widerstand zu überwinden, welchen sie bietet, und sie erlaubt die Flügel nach beendetem Meischen herauszuheben. Sind die Flügel in dem Bot-

Digitized by Google

tiche an der Achse befestigt, so werden sie natürlich von dem Schrote umlagert und es ist Gefahr des Zerbrechens des Rührwerkes vorhanden, wenn dasselbe in Thätigkeit gesetzt werden soll.

Fig. 82.

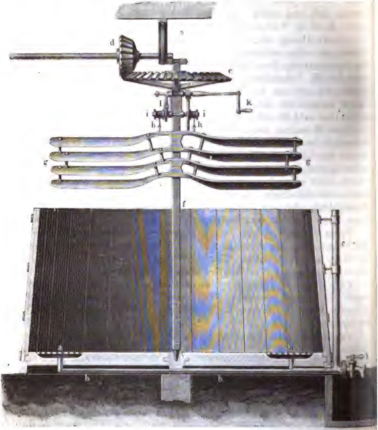


Fig. 83 und 84 machen die Lage der Seihplatten in dem Meischbottich deutlich, die erstere Figur in einem Botticho mit Rührwerk, die andere in einem Bottiche ohne Rührwerk. Fig. 85 zeigt einen, aus einzelnen, gusseisernen Seihplatten bestehenden Seihboden eines Meischbottichs. Ist der Meischbottich nicht zugleich Seihbottich, so fallen selbstverständlich, der Seihboden oder die Seihplatten weg und es ist dann ein besonderer Seihbottich vorhanden.

Der Meischprocess wird am zweckmässigsten so ausgeführt, dass man das Schrot erst mit Wasser von niederer Temperatur anrührt, **einteigt**, um es gleichförmig zu durchfeuchten und zu erweichen, und dass man dann die eingeteigte Masse sehr allmälig auf die Zuckerbildungstemperatur, Meischtemperatur, bringt. Dies geschieht nun auf zweifach verschiedene Weise, nämlich entweder durch Zugeben von

Digitized by Google

siedendem Wasser aus der Braupfanne, oder dadurch, dass man einen Theil der eingeteigten Masse selbst in die Braupfanne bringt, darin

Fig. 83.

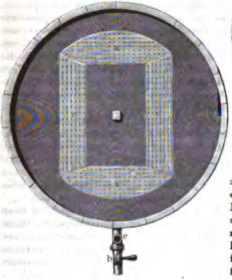
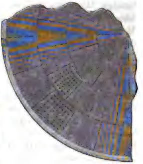


Fig. 85.



allmälig und bis zum Kochen erhitzt, dann in den Meischbottich zurückgiebt und dies wiederholt. Darnach unterscheidet man zwei Hauptarten des Meischverfahrens: das **Aufgussverfahren** oder **Infusionsverfahren** und das **Kochverfahren** oder **Decoctionsverfahren**.

Fig. 84.

Das Aufgussverfahren ist das in England für dessen ausgezeichnete Biere befolgte Meischverfahren, es heisst deshalb auch das englische Verfahren. Es ist ferner das gebräuchliche Verfahren in Frankreich und Belgien, und war früher im nördlichen Deutschland allgemein üblich. Seit der Verbreitung des sogenannten bayrischen Bieres ist es hier aber von dem Kochverfahren in den Hintergrund gedrängt worden, nach welchem man das bayrische Bier braut. Das Kochverfahren wird deshalb auch das bayrische Meischverfahren genannt.

In dem Folgenden sollen nun die beiden Meischverfahren oder, wie man wohl sagt, Braumethoden näher betrachtet werden, und zwar zuerst das Aufgussverfahren.

Digitized by Google

Bei dem **Aufgussverfahren** kommt zuvörderst so viel Wasser, Einteigwasser, in den Meischbottich, als erforderlich ist, um mit dem, nach und nach einzuschüttenden Schrote eine mehr oder weniger dicke, breiige Masse zu bilden. Ob man dicker oder weniger dick einteigt, hängt davon ab, ob man eine concentrirtere oder weniger concentrirte Würze zu ziehen beabsichtigt, und darnach muss auch die Temperatur des Einteigwassers, unter Berücksichtigung der Temperatur der Luft, des Schrotes, des Bottichs, gewählt werden. Je dicker nämlich die eingeteigte Masse ist und je höher ihre Temperatur, desto weniger Meischwasser hat man nöthig zur Erhebung auf die Zuckerbildungstemperatur. Im Winter nimmt man das Einteigwasser ungefähr mit 60° C. (48° R.) im Sommer mit 45° C. (36° R.).

Nach dem Einschütten des Schrotes in das Einteigwasser, und sorgfältiger Vermischung des Schrotes mit dem Wasser, durch Meischhölzer oder durch das Rührwerk, bleibt die eingeteigte Masse etwa eine halbe Stunde lang stehen, während der man sie noch einige Mal durcharbeiten kann, um den Mehlkörper des Schrotes möglichst von den Spelzen zu trennen und die Stärkmehlkügelchen von dem Kleber abzuspühlen. Dann wird zu dem eigentlichen Meischen geschritten.

Man lässt von dem, in der Braupfanne zum Sieden erhitzten Wasser durch den Pfaff sehr allmälig so viel zu der eingeteigten Masse fliessen, dass diese auf die Zuckerbildungstemperatur, Meischtemperatur, hier am zweckmässigsten etwa 69° C. (55° R.), erhoben wird. Während das Meischwasser zufliesst, muss die Masse fortwährend durchgerührt, durchgearbeitet oder, wie man sagt, gemeischt werden, um locale zu starke Erhitzung zu vermeiden, welche Kleisterbildung zur Folge haben würde. Auch nach der Erhebung auf die Zuckerbildungstemperatur wird das Durcharbeiten fortgesetzt, doch so, dass dabei bedeutendes Sinken der Temperatur nicht stattfindet.

Das geübte Auge erkennt das Eintreten der Meischtemperatur an äusseren Erscheinungen; die weisslich trübe Beschaffenheit der Masse, welche von den Stärkmehlkörnchen herrührt, verliert sich, sobald das Minimum der Meischtemperatur, 60° C. (48° R.) erreicht ist, die flüssige Masse wird durchscheinender, dunkler.

Die Umwandlung des Stärkmehls in das, in heissem Wasser lösliche Dextrin (Amidulin) erfolgt bei dem Meischprocess sehr schnell, aber der Uebergang des Dextrins in Dextringummi (Stärkegummi) und Stärkezucker findet nur allmälig statt. Die Meische muss deshalb einige Zeit bei der Meischtemperatur stehen. In Massen, welche Gummi und Zucker neben stickstoffhaltigen Substanzen, Proteïnsubstanzen, enthalten, und die Meische ist eine solche Masse, bildet sich aber, bei einer Temperatur von ungefähr 40° bis 75° C. (32° bis 60° R.) allmälig Milchsäure; die Meische wird trebersauer, seihsauer, wie man sagt, wenn sie zu lange in dem Meischbottiche stehen bleibt.

Die Folge der Bildung von Milchsäure in der Meische ist, dass eine beträchtliche Menge von Kleber in Lösung geht, eine Menge, welche durch die Gährung nicht vollständig zur Hefenbildung verwandt werden kann. Es resultirt ein Bier, das den Keim zum Verderben, zum Sauerwerden in sich trägt, denn in Milchsäure gelöster Kleber ist ein kräftiges Ferment zur Bildung von Essigsäure.

Der Brauer hat daher zwei Klippen zu vermeiden. Bleibt die Meische zu kurze Zeit stehen, so erfolgt die Zuckerbildung unvollstän-

Digitized by Google

dig; bleibt sie zu lange stehen, so wird sie trebersauer und dann ganz ungeeignet ein haltbares Bier zu geben.

Die Bildung der Milchsäure erfolgt nicht unter allen Umständen gleich schnell in der Meische. Eine hohe Temperatur der Luft begünstigt sie, das Vorhandensein der Röststoffe des Darrmalzes verzögert sie. Im Winter läuft man deshalb weniger Gefahr als im Sommer; bei der Verarbeitung von Darrmalz, namentlich dunklem, weniger als bei Luftmalz. Die brenzlichen Röststoffe des Darrmalzes verhindern die Zersetzung der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Meische, durch welche die Umwandlung des Stärkezuckers in Milchsäure veranlasst wird, in ähnlicher Weise, wie die Brenzstoffe des Rauches die Fäulniss des Fleisches hindern.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass die Meische ungefähr eine Stunde stehen darf, ohne nachtheilig verändert zu werden. Während dieser Zeit kann man die fortschreitende Wirkung der Diastase mittelst Jodlösung verfolgen, welche zuerst eine dunkelblaue, später eine violette, dann eine bräunlichrothe Färbung, und schliesslich, nach beendeter Verwandlung des Dextrins in Gummi und Zucker, keine Färbung in der Meischflüssigkeit hervorbringt. Der anfangs fade Geschmack hat dann dem süssen Geschmacke Platz gemacht. Vollständige Umwandlung des Gummis in Zucker findet niemals statt; es soll aber um so mehr Zucker entstehen, je näher dem Minimum der Meischtemperatur die Meische gehalten wird. Man kann hiernach also bei dem Meischen durch die Temperatur auf die Beschaffenheit der Würze, nämlich auf das Verhältniss des Gummis zum Zucker in der Würze hinwirken.

Sobald die Meische in dem Meischbottiche hinreichend gestanden hat, zieht man die Würze. Man öffnet dabei anfangs den Abflusshahn weit, damit die unter den Seihplatten oder dem Seihboden befindlichen schlammigen Theile, der Unterteig, weggespühlt werden, fängt die Würze, so lange sie trübe läuft, in Eimern auf und giesst sie in den Bottich zurück. Erst wenn die Würze völlig klar kommt, lässt man sie in den Grand fliessen.

Die erhaltene Würze ist im Wesentlichen eine Lösung von Stärkegummi, Stärkezucker, Eiweiss und sogenanntem Pflanzenleim (löslichem Kleber). Sie reagirt stets bemerkbar sauer, von einer organischen Säure und sauren Phosphorsäure-Salzen. Ihr Geschmack ist angenehm süss, und zugleich eigenthümlich aromatisch, wenn sie von Darrmalz gezogen wurde; ihre Farbe ist um so dunkler, je stärker gedarrt das Malz war. Beim Verdampfen hinterlässt sie die gelösten Stoffe als ein heller oder dunkler braunes Extract (Malzextract oder Meischextract).

Die Concentration der Würze hängt, selbstverständlich, von dem Verhältniss des Einteigwassers und Meischwassers zu dem Schrote ab. Da nun die Menge des Meischwassers dadurch bestimmt ist, dass durch sie die eingeteigte Masse auf die Meischtemperatur erhoben werden muss, so haben, wie schon oben angedeutet, auf die Concentration der Würze vorzüglich die Menge und die Temperatur des Einteigwassers Einfluss. Bei Anwendung von wenigem und warmem Einteigwasser wird man von derselben Menge Schrot eine stärkere Würze ziehen, als bei der Anwendung von vielem und kälterem Einteigwasser. Zur Bestimmung der Concentration dient das Saccharometer, dessen Anwendbarkeit für diesen Zweck sich darauf gründet, dass Lösungen

Digitized by Google

von Zucker und Malzextract bei gleichem Procentgehalte gleiches specifisches Gewicht besitzen.

Die nach dem Abfliessen der Würze in dem Meischbottiche zurückbleibenden Trebern bestehen aus den Spelzen des Malzes, den Keimen, dem Kleber und den Hüllen der Stärkekörnchen. Sie enthalten eine beträchtliche Menge von Würze aufgesogen zurück, die Trebern von 100 Pfd. Schrot ungefähr 120 Pfd. Würze.

Um diese Würze wenigstens theilweise zu gewinnen, wird ein zweiter Guss (erster Nachguss) gemacht. Man übergiesst die Trebern mit heissem Wasser, arbeitet die Masse tüchtig durch und zieht nach einiger Zeit eine zweite Würze. Auf gleiche Weise lässt sich dann durch einen dritten Guss (zweiter Nachguss) eine dritte Würze erhalten. Die letzten Antheile der aufgesogenen Würze pflegt man endlich dadurch zu gewinnen, dass man die Trebern, nachdem die obere, zähe Schicht derselben, der Teig (Oberteig, Malzschlamm), entfernt worden ist, wiederholt mit Wasser übergiesst oder mit Wasser besprengt, was man das Ueberschwenken oder Anschwänzen nennt. Das durch die Trebern sickernde Wasser verdrängt dann die Würze, ohne sich damit zu vermischen. In England findet man mechanische Vorrichtungen über dem Meischbottiche, welche, sich drehend, das Wasser als feinen Regen über die Trebern ergiessen. Durch die höhere Temperatur, auf welche die Trebern bei den Nachgüssen kommen, schrumpfen dieselben mehr und mehr zusammen und halten dann weniger von den Nachwürzen zurück.

Die Nachbierwürzen sind niemals von so guter Beschaffenheit, wie die erste Würze, weil die Bildung einer nachtheiligen Menge von Milchsäure bei dem längeren Stehen der Meische selten ausbleiben wird. Sie haben ausserdem niemals die Feinheit des Geruchs und Geschmacks, wodurch die erste Würze ausgezeichnet ist. Hieraus ergiebt sich schon die Zweckmässigkeit, ja selbst Nothwendigkeit, der Verarbeitung der verschiedenen Würzen zu verschiedenen Bieren, nicht zu einem einzigen Biere; aber auch die geringe Concentration derselben, wenigstens der letzten derselben, fordert diese. Wollte man sämmtliche Würzen vermischen und aus der gemischten Würze ein starkes substanziöses Bier darstellen, so müsste die Würze durch starkes Einkochen auf die erforderliche Concentration gebracht werden, was beträchtlichen Aufwand an Brennmaterial und Zeit verursacht. Ueberdies erleidet die Würze durch Einkochen Veränderungen, die nicht immer erwünscht sind.

Ob man zwei oder drei Biere braut, hängt vor Allem von der Concentration ab, welche die Würze zu dem ersten Bier, dem Hauptbiere haben muss. Verlangt das Hauptbier eine sehr starke Würze, so verwendet man dazu entweder die erste Würze allein oder die erste und zweite Würze. Die zweite oder dritte Würze dient dann zu einem schwächeren Bier; die späteren Würzen geben das Nachbier. Braucht man zum Hauptbier eine nur mässig starke Würze, so nimmt man dazu die erste und zweite Würze; die übrige Würze zum Nachbier. Selbstverständlich wird die Stärke der verschiedenen Güsse nach dem Erfordern abgeändert.

Welche Concentration die Würze zu den verschiedenen Bieren haben muss, ergiebt sich im Allgemeinen aus dem, was S. 1038 über den Gehalt der Biere an Malzextract und Alkohol gesagt ist, und was

Digitized by Google

über die Berechnung der Concentration der Würze aus dem Gehalt an Malzextract und an Alkohol S. 1039 mitgetheilt wurde.

Um vorläufig einen Anhaltspunkt zu geben, mag bemerkt werden, dass starke und substanziöse Biere aus Würzen von ungefähr 13 bis 25 Proc. gebraut werden, mittelstarke Biere aus Würzen von 11 bis 13 Proc.; leichte Biere aus Würzen von 9 bis 11 Proc.; Dünnbiere, Nachbiere aus Würzen von 6 bis 9 Proc. Es ergiebt sich hieraus die beschränkte Verwendbarkeit der dünnen Nachwürzen. Eine Würze von 2 Proc. Gehalt müsste auf ein Viertheil ihres Volumens eingekocht werden, um eine Würze von 8 Proc. Gehalt, zu einem ganz leichten, wenig Werth habenden Bier zu liefern. Der dazu erforderliche Aufwand an Heizmaterial und Zeit würde den Werth des Products weit übersteigen. Sehr verdünnte Würzen verwerthet man deshalb, wo möglich, in Branntweinbrennereien oder Essigfabriken. Die oben angeführte Concentration der Würzen ist die, welche die Würzen vor der Gährung zeigen müssen, mit welcher sie also nach dem Kochen und Abkühlen in den Gährbottich kommen.

Um zu veranschaulichen, welche Concentration die verschiedenen Würzen haben, je nach der Vertheilung des Wassers zu den verschiedenen Güssen und bis zu welchem Grade Erschöpfung des Schrotes stattfindet, mögen einige Beispiele hier eine Stelle finden. Es soll dabei angenommen werden, dass für alle Güsse zusammen, auf 100 Pfd. Darrmalz 750 Pfd. Wasser zur Verwendung kommen, dass das Malz 7 Proc. Wasser enthält, 60 Proc. Extract und 33 Proc. trockene Trebern liefert, und dass die Trebern von 100 Pfd. Malz 120 Pfd. der ersten Würze, 100 Pfd. der übrigen Würzen zurückhalten.

Werden von der Gesammtmenge des Wassers $^3/_6$ (die Hälfte) zum Einteigen und zum ersten Guss genommen, $^2/_6$ zum zweiten Guss, $^1/_6$ zum dritten Guss, so stellt sich die Sache wie folgt heraus.

Erster Guss (inclusive des Einteigwassers) mit 375 Pfd. Wasser. Erste Würze: 322 Pfd. von 13,57 Proc.; darin im Ganzen 43,7 Pfd. Extract.

Zweiter Guss mit 250 Pfd. Wasser. Zweite Würze: 270 Pfd. von 4,4 Proc.; darin im Ganzen also 11,9 Pfd. Extract.

Dritter Guss mit 125 Pfd. Wasser. Dritte Würze: 125 Pfd. von 1,95 Proc.; darin im Ganzen also 2,4 Pfd. Extract.

Die Gesammtausbeute an Extract von 100 Pfd. Malz beträgt hiernach also 58 Pfd.; es bleiben 2 Pfd. in den Trebern.

Wie sich diese Daten berechnen, ergiebt sich aus Folgendem:

100 Pfd. Malzextract und 375 Pfd. Wasser zum Einteigen und erstem Guss sind zusammen 475 Pfd. Meische.

Darin sind enthalten 382 Pfd. Wasser (7 Pfd. aus dem Malz), 60 Pfd. Extract und 33 Pfd. trockene Trebern.

Wasser und Extract bilden zusammen die Würze, im Betrage von $382 + 60 = 442$ Pfd.

Der Procentgehalt berechnet sich: $442 : 60 = 100 : x$; $x = 13,57$ Procent.

Von dieser Würze bleiben 120 Pfund in den Trebern zurück; es fliessen also nur $442 - 120 = 322$ Pfd. ab, worin 43,7 Pfd. Extract $(100 : 13,57 = 322 : 43,7)$.

Der zweite Guss von 250 Pfd. Wasser giebt mit 120 Pfd. der zu-

Digitized by Google

rückgehaltenen ersten Würze 370 Pfd. Würze, deren Gehalt natürlich $\frac{120 \cdot 13{,}57}{370} = 4{,}4$ sein muss.

Davon fliessen 270 Pfd. mit 11,9 Pfd. Gesammtgehalt an Extract ab, weil nur 100 Pfd. von den Trebern zurückgehalten werden.

Der dritte Guss von 125 Pfd. Wasser endlich, giebt mit den zurückgehaltenen 100 Pfd. Würze von 4,4 Proc. 225 Pfd. Würze von $\frac{100 \cdot 4{,}4}{225} = 1{,}9$ Proc., wovon 125 Pfd. abfliessen, welche 2,4 Pfd. Extract enthalten.

Die erste Würze von 13,5 Proc. würde zur Darstellung eines schon sehr extractreichen und starken Bieres geeignet sein. Durch Zugeben von zweiter Würze könnte sie verdünnt werden; mit der ganzen zweiten Würze vermischt, würde eine Würze von 7,7 Proc. entstehen, die zur Bereitung eines mittelstarken Bieres durch Einkochen auf 10 bis 11 Proc. gebracht werden müsste. Die zweite Würze allein würde nur zu einem ganz schwachen Nachbiere dienen können.

Bei einer Vertheilung der Gesammtmenge des Wassers für die drei Güsse in dem Verhältnisse von $^5/_{12}$, $^4/_{12}$ und $^3/_{12}$ werden erhalten:

259,5 Pfd.	erste	Würze	von	15,81 Proc.	Extractgehalt
270 „	zweite	„	„	5,12 „	„
187,5 „	dritte	„	„	1,78 „	„

Die erste und zweite Würze zusammen würden 529,5 Pfd. betragen und der Gehalt würde annähernd 10 Proc. sein, gerade stark genug für ein mittelstarkes Bier.

Aus beiden Fällen erkennt man, dass eine dritte Würze, wie sie hier resultirt, nicht mehr zu Bier zu benutzen ist. Man gewinnt deshalb, nach dem zweiten Gusse, die aufgesogene Würze möglichst unverdünnt durch Ueberschwenken und Besprengen. Bei sehr concentrirten ersten Würzen sind aber drei Güsse nothwendig, dann erst wird der Rest der Würze durch Besprengen gewonnen. Für die Bereitung der starken Sorten Ale und Porter zieht man z. B. die erste Würze mit 25 bis 30 Proc., zu welcher dann die zweite Würze kommt. Die dritte und vierte Würze geben dann das leichtere Bier.

Wie eine unpassende Art und Weise der Steuererhebung zu einem unpassenden Meischverfahren nöthigen kann, dafür ist Belgien ein Beispiel. In Belgien wird die Biersteuer von der Capacität der Meischbottiche erhoben; die Brauer füllen deshalb den Meischbottich bis zum Rande mit dem Schrote. Da nun kein anderer Raum für Wasser vorhanden ist, als der, welchen die Porosität des Schrots mit sich bringt, so ist eine sehr grosse Anzahl von Güssen erforderlich, um das Schrot zu erschöpfen. Es werden wohl sieben Güsse gemacht, von denen in der Regel erst der dritte die Meische auf die Zuckerbildungstemperatur erhebt, so dass die beiden ersten Güsse nur das Gummi und den Zucker lösen, welche in dem Malze schon entstanden sind und ausserdem die grösste Menge des Eiweisses und des Diastases auslaugen. Diesem unzweckmässigen Meischverfahren ist vorzüglich die schlechte Beschaffenheit der belgischen Biere zuzuschreiben.

In England wird das Einteigwasser meistens so heiss genommen, dass die Operation des Einteigens mit der des Meischens fast zusammenfällt. Man bringt oft mehr als $^3/_4$ der ganzen, zum ersten Gusse

Digitized by Google

›estimmten Menge Wasser, mit ungefähr 78° C. (62° R.) in den Meisch-ıottich, verarbeitet das Schrot damit, und giebt dann den Rest des Vassers hinzu, so heiss, wie es zur Erhebung auf die Meischtem-›eratur erforderlich ist. Nach dem Ablaufen der ersten Würze wird lann der zweite Guss, mit Wasser von 85° C. (68° R.) gemacht; nach lem Abfliessen der zweiten Würze der dritte Guss mit fast siedendem Vasser; dann wird besprengt.

Nach dem zweiten Meischverfahren, zu welchem wir jetzt über-;ehen, dem Koch-Verfahren, bayrischen Verfahren, werden lie Biere in Süddeutschland, namentlich in Bayern, Württemberg, Baden ınd Böhmen, dargestellt und es wird überall da befolgt, wo man so-;enanntes bayerisches Bier braut. Es giebt von diesem Verfahren viele Abarten; in Bayern unterscheidet man drei: das Münchener oder alt-›ayerische Verfahren, das Augsburger Verfahren oder Brauen auf Satz, las fränkische Verfahren.

Bei dem Münchener Brauverfahren werden auf 100 Pfd. Schrot twa 800 Pfd. Wasser genommen. Von dem Wasser kommt ½ bis /₃, gewöhnlich kalt, nur bei strenger Kälte erwärmt, in den Meisch-ottich, das übrige in die Pfanne. Das Einschütten des Schrots in den Meischbottich geschieht mehrere Stunden vor dem Sieden des Was-ers, wenn das Einteigwasser kalt genommen wird. Sobald das Was-er in der Pfanne siedet, lässt man dasselbe zu dem eingeteigten Schrot iessen. Die Temperatur der Masse wird dadurch auf 30° bis 38° C. 24° bis 30° R.) erhoben, je nachdem man zum Einteigen ²/₃ oder ½ es ganzen Wassers genommen hat. Ist diese Temperatur erreicht, so vird der dickere Antheil der Meische, etwa ⅓ der ganzen Meische, us dem Meischbottich in die Pfanne gebracht — durch Schöpfen oder ›ittelst einer weiten Pumpe — und hier unter fleissigem Umrühren asch zum Sieden erhitzt und etwa ½ Stunde lang gekocht (Kochen der rsten Dickmeische). Hierauf kommt die erste Dickmeische in den Meischbottich zurück, wo sie mit dem, was darin zurückgeblieben ist, ¼ tunde aufgemeischt wird. Die Temperatur der Meische wird dann 45° is 56° C. (36° bis 40° R.) sein. Sogleich nach Beendigung des Mei-chens wird aber ⅓ der Meische und wiederum der dickere Antheil in ie Pfanne gegeben, zum Sieden erhitzt, und ½ Stunde lang gekocht Kochen der zweiten Dickmeische). Durch Zurückbringen der zweiten Dickmeische in den Meischbottich erhöht sich die Temperatur der Meische im Bottiche auf 60° bis 63° C. (48° bis 50° R.).

Nach tüchtigem Aufmeischen wird nun der dünne flüssige Antheil er Meische in die Pfanne gebracht, darin ¼ Stunde gekocht (Lauter-ıeischkochen) und dann zurück in den Meischbottich gegeben. Die Menge der Lautermeische (Dünnmeische) soll soviel betragen, dass da-urch die Meische auf 75° C. (60° R.) gebracht wird. Nach anhaltend ›rtgesetztem letzten Aufmeischen bleibt nun die Meische etwa 1½ tunden in Ruhe (auf der Ruhe), dann lässt man die klare Würze in en Grand und bringt sie aus diesem in die Pfanne.

Ist die Würze so weit abgeflossen, dass die Trebern trocken er-cheinen, so wird der Teig abgenommen. Bei der Bereitung von ommerbier, der stärkeren Sorte des bayrischen Bieres, verwendet man ım Auswaschen der Trebern zunächst auf 100 Pfd. Schrot etwa 0 Pfd. Wasser, die man möglichst gleichmässig über die Trebern

giesst. Für Winterbier (Schenkbier) der schwächeren Sorte des bayrischen Bieres wird eine doppelt so grosse Menge Wasser genommen. Die so, durch Ueberschwenken oder Anschwänzen erhaltene Würze kommt zu der ersten Würze. Die Trebern werden dann nochmals mit Wasser übergossen und dadurch entweder eine Würze zu einem Nachbiere oder zur Verarbeitung in die Brennerei erhalten.

Bei dem Augsburger Verfahren, dem Brauen auf Satz, bedarf man auf 100 Pfd. Malzschrot, je nachdem Sommerbier oder Winterbier gebraut werden soll, nur 600 bis 700 Pfd. Wasser, weil die Meische weniger gekocht wird.

Von dem Wasser kommt soviel in den Meischbottich, dass die Schrot dick eingeteigt werden kann. Das Einteigwasser wird kalt oder doch nur bei strenger Kälte etwas erwärmt genommen. 4 bis 5 Stunden nach dem Einteigen lässt man die unter dem Seihboden befindliche Flüssigkeit in den Grand. Von dieser Flüssigkeit, der kalte Satz genannt, welche Eiweiss, Diastas, Zucker und Gummi enthält, giebt man einige Maass zu dem Wasser in die Pfanne und lässt dies einige Zeit sieden. Das gerinnende Eiweiss wirkt klärend auf das Wasser.

Nach dem Abschöpfen der Unreinigkeiten bringt man nun von dem siedenden Wasser soviel durch den Pfaffen in den Meischbottich, dass das Schrot die Temperatur von 60° bis 63° C. (48° bis 50° R.) erreicht, und meischt tüchtig auf. Zu dem in der Pfanne zurückbleibenden Wasser kommt der Rest des kalten Satzes aus dem Grande.

Nachdem die Meische $^1/_4$ Stunde auf der Ruhe gestanden hat, zieht man ungefähr $^2/_3$ der Würze klar in den Grand und bringt sie in die Pfanne zum Kochen. Zuvor werden indess davon, auf 100 Pfd. Schrot etwa 15 bis 20 Maass, ungekocht auf die Kühle gebracht und hier möglichst schnell abgekühlt. Diese Würze, der warme Satz, wird später in der Pfanne mit der übrigen Würze vereinigt. Der warme Satz muss hell, glänzend sein und einen reinen, süssen Geschmack besitzen; er ertheilt dem Biere einen milden Geschmak und erhöht die Vergährung.

Die in der Pfanne gekochte Würze kommt durch den Pfaffen in den Meischbottich zurück und wird hier mit dem Schrote gut vermischt, wodurch die Temperatur auf 63° bis 65° C. (50° bis 52° R.) erhoben werden soll. Nach fleissigem Aufmeischen bringt man sogleich den dickeren Theil der Meische in die Pfanne, erhitzt die Dickmeische zum Kochen und lässt 1 Stunde sieden, oder so lange, bis sich nicht mehr Schaum bildet, die Würze in einer ausgeschöpften Probe sich schnell klärt und vollkommen klar ist. Die Dickmeische kommt dann in den Meischbottich zurück und wird tüchtig aufgemeischt. Nach Verlauf von $1^1/_2$ Stunden lässt man die klare Würze in den Grand, bringt sie in die Pfanne, wo sie dann mit dem warmen Satze und dem Hopfen langsam erhitzt und gekocht wird. Das Aussüssen der Trebern geschieht im Allgemeinen wie bei dem Münchener Verfahren angegeben ist.

Bei dem fränkischen Verfahren wird das Malzschrot trocken in den Meischbottich geschüttet. Sobald das Wasser in der Pfanne siedet, schreckt man es durch Zugeben von kaltem Wasser auf ungefähr 83° bis 88° C. (66° bis 70° R.) ab und lässt es sehr langsam zu dem Schrote in den Meischbottich fliessen, unter tüchtigem Durcharbeiten.

Digitized by Google

lamit die Temperatur recht allmälig steige. Man bedarf auf 100 Pfd. ichrot 600 bis 700 Pfd. Wasser. Die Temperatur der Meische soll i3° C. (50° R.) betragen. Nach kurzer Ruhe der Meische wird die Vürze gezogen, in der Pfanne zum Sieden gebracht, ungefähr $^3/_4$ itunden gekocht (Lautermeischkochen), dann zurück in den Meischottich gegeben und hier mit dem Schrote tüchtig gemischt. Die Temeratur der Meische soll 75° C. (60° R.) sein. Die Meische bleibt nun Stunde auf der Ruhe, dann wird die fertige Würze klar gezogen.)ie Trebern werden durch Ueberschwenken ausgesüsst.

Es kann nur eine Verbesserung dieses fränkischen Verfahrens geannt werden, wenn man dem eigentlichen Meischen das Einteigen iit Wasser vorangehen lässt.

In Böhmen (auch Mähren, Ungarn, Galizien) wird das Kochverihren in folgender Weise in Anwendung gebracht.

Von der Gesammtmenge des zum Meischen bestimmten Wassers rird zunächst $^1/_{30}$ zurückbehalten. Von dem Reste kommen $^4/_5$, mit er Temperatur von 31° C. (26° R.) im Sommer, 40° C. (32° R.) im Vinter, in den Meischbottich. Das Malzschrot wird in das Wasser ingeschüttet, geteigt, mit dem übrigen $^1/_5$ des Wassers, welches wähend der Zeit in der Pfanne zum Sieden erhitzt ist, wird gemeischt, ıgebrüht. Nach tüchtigem Aufmeischen bringt man den dickeren Anıeil der Meische in die Pfanne, erhitzt allmälig zum Sieden und kocht is sich der Schaum verliert und vollständige Klärung erfolgt ist, etwa $^1/_2$ Stunde (erstes Dickmeischkochen).

Die gekochte Dickmeische kommt dann in den Meischbottich und rird mit der zurückgebliebenen Meische durchgearbeitet. Hierauf ndet ein zweites Dickmeischkochen statt und schliesslich noch ein rittes. Durch das Kochen verschiedener Theile der Dickmeische wird ie Meische in dem Meischbottiche auf etwa 75° C. (60° R.) erhoben.

Nach dem dritten Dickmeischkochen giebt man das zurückbehalene $^1/_{30}$ des Meischwassers in die Pfanne, damit diese nicht leer sei nd um sie nachzuspühlen.

Während der Zeit dass dies Wasser ins Kochen kommt, lässt man on der Würze so lange in den Grand fliessen, bis sie klar kommt, 'as etwa in 5 Minuten der Fall ist. Der abgeflossene Theil der Würze 'ird in die Pfanne zu dem Wasser gegeben und damit einige Zeit ekocht, während man noch etwas klare Würze in den Grand lässt, ie in die Pfanne kommt, sobald diese leer ist. Die Flüssigkeit in der 'fanne wird in den Meischbottich geleitet, ohne dadurch die Meische ufzurühren. Die Meische bleibt nun $^1/_2$ bis 1 Stunde auf der Ruhe, woach zum Ziehen der Würze geschritten wird. Durch zwei Nachgüsse 'ird die aufgesogene Würze gewonnen.

Die Zahl der Dickmeischkochungen wird im Allgemeinen nur durch ie Grösse der Pfanne bedingt; man kann deshalb bei hinreichender rösse der Pfanne und namentlich wenn das Einteigwasser wärmer enommen ist, mit einer Kochung den Zweck erreichen.

Betrachtet man die beiden Hauptarten des Meischverfahrens, das ufgussverfahren und das Kochverfahren vom chemischen Standunkte, so zeigt sich das Folgende:

Bei dem Aufgussverfahren wird die Meische nicht, oder wenigens nicht durch die ersten Güsse, auf die Temperatur erhoben, wo

Digitized by Google

Gerinnung des Eiweisses stattfindet, das Diastas seine Wirksamkeit, also Zersetzbarkeit verliert und der gelöste sowie der ungelöste Kleber seiner Neigung beraubt wird sich zu verändern und dadurch Veränderungen einzuleiten. Die Meische enthält eine bedeutende Menge stickstoffhaltiger Substanzen in leicht zersetzbarem Zustande und die Würze ist ebenfalls reich an löslichen Stoffen dieser Art, an Eiweiss, Diastas löslichem und durch die vorhandene Säure gelöstem Kleber.

Bei dem Kochverfahren werden nach und nach, durch Kochen von Dickmeisch und Lautermeisch, fast alle Theile der Meische zum Siedepunkt erhitzt. Dadurch werden die stickstoffhaltigen Bestandtheile derselben ausgeschieden oder in einen Zustand übergeführt, in welchem sie weniger leicht veränderlich sind. Gekochte Würze zeigen sich deshalb weit weniger zur Zersetzung geneigt, als ungekochte, sie stehen aber in Feinheit des Geruchs und Geschmacks den Würzen aus nicht gekochten Meischen nach. Wegen der höheren Temperatur, welcher Theile der Meische bei dem Kochverfahren ausgesetzt sind, findet die Bildung von Gummi in grösserem Maassstabe statt, als bei dem Aufgussverfahren, durch welches zuckerreichere Würzen gewonnen werden. Das Kochen bewirkt ausserdem ein leichteres und vollständigeres Ausziehen der Trebern und beschleunigt das Ablaufen der Würze in hohem Grade, indem die Trebern beim Kochen zusammenschrumpfen, deshalb weniger Würze zurückhalten.

Nach allen Erfahrungen lassen sich nach dem Aufgussverfahren nur starke Biere sehr haltbar brauen, während nach dem Kochverfahren auch mittelstarke Biere von ausgezeichneter Haltbarkeit gebraut werden können. Den sichersten Erfolg gewährt die altbayerische Modification, die indess viel Zeit, Arbeitskräfte und Heizmaterial in Anspruch nimmt. Das Augsburger Verfahren vereinigt die Vorzüge des Aufgussverfahrens und Kochverfahrens, indem durch den warmen Satz (ungekochte Würze) Feinheit und Milde dem Biere ertheilt werden. An Haltbarkeit steht das Bier aber jedenfalls dem nach dem altbayerischen Verfahren gewonnenen Biere nach. Das fränkische Verfahren nähert sich dem Aufgussverfahren am meisten. Es werden danach sehr beliebte Biere, z. B. das Culmbacher, gebraut, welche sich durch Feinheit und Lieblichkeit auszeichnen. Da es den geringsten Aufwand an Arbeit und Braumaterial erfordert, so befolgt man es sehr gewöhnlich ausserhalb Bayerns da, wo sogenanntes bayerisches Bier gebraut wird.

Das Malzen des Getreides für den Brauprocess, ist bekanntlich mit einem Verluste von etwa 8 Proc. an nutzbarer, extractgebender Substanz des Mehlkörpers verbunden. 100 Pfd. Gerste liefern nämlich ungefähr 87 Pfd. abgelagertes Darrmalz, welche bei dem Meischen 52 Pfd. Extract geben, während aus 100 Pfd. Gerste 60 Pfd. Extract erhalten werden können.

Da nun das Diastas des Gerstenmalzes ausreicht, eine grössere Menge von Stärkmehl, als in dem Malze selbst enthalten ist, in Gummi und Zucker umzuwandeln, so liegt es sehr nahe, einen Theil des Malzes durch ungemalztes Getreide zu ersetzen und so den fraglichen Verlust theilweise zu umgehen. Gerste, Weizen und Mais eignen sich dazu am besten, und da 100 Pfd. der beiden letzteren durchschnittlich 70 Pfd. Extract bei dem Meischen geben, so sind annähernd

Digitized by Google

6 Pfd. derselben gleichzustellen 100 Pfd. Gerste und 100 Pfd. abgegertem Gerstendarrmalz (76 : 100 = 60 : 86) [1]).

[1]) Es wird hier die passende Stelle sein, etwas über die Ermittelung der Ausbeute an Meischextract aus den verschiedenen stärkmehlhaltigen Substanzen und zunächst aus dem Gerstenmalze selbst zu sagen.

In einen kleinen Kessel von Messing oder Kupfer, der etwa 750 Gramm Wasser fassen vermag und der tarirt ist, werden 100 Grm. des gehörig geschrotenen Malzes eingewogen und 400 bis 450 Grm. Wasser dazu gegeben. Nachdem das Schrot einige Zeit geweicht ist, bringt man ein Thermometer in die Masse, erhitzt den Kessel, unter Umrühren des Inhalts mit einem kleinen Löffel, über einer Spirituslampe allmälig bis auf 69° bis 75° C. und erhält diese Temperatur eine gute halbe Stunde lang. Es findet vollständige Umwandlung des Stärkmehls in Gummi und Zucker statt, wenn das Malz gut und gehörig zerkleinert war. Man steigert dann die Temperatur bis zum anfangenden Sieden der Meische und stellt den Kessel zum Abkühlen hin. Nach erfolgter Abkühlung auf 31° bis 38° C., spühlt man Thermometer und Löffel über dem Kessel ab, bringt diesen wieder auf die Wage und giesst so viel Wasser zu der Meische, dass deren Gewicht 533 Grm. beträgt. Man legt also zu der Tara des Kessels 533 Grm. In dem Malze kann man 33 Proc., also in unserem Falle 33 Grm. Unlösliches (Trebern) annehmen, so dass die Menge der Flüssigkeit, der Würze, 500 Gramm beträgt. Nach gehörigem Vermischen des zugegossenen Wassers mit der Meische trennt man die Würze von den Trebern durch ein kleines Colatorium aus mässig grobem Leinen. Sie läuft vollkommen klar ab. Der Procentgehalt der so erhaltenen Würze an Meischextract wird nun durch ein genaues Saccharometer ermittelt. Man giesst von der klaren Würze soviel als erforderlich in das Saccharometergefäss, kühlt sie, wenn nöthig, bis zu der Temperatur, welche auf dem Saccharometer bemerkt ist, und senkt vorsichtig das Saccharometer ein. Angenommen das Saccharometer zeige 12 Grad, so enthält die Würze 12 Proc. Meischextract, d. h. so enthalten 100 Grm. Würze 12 Grm. Extract. Da nun das Gewicht der Würze 500 Grm. beträgt, so sind im Ganzen darin: 5 . 12 das ist 60 Grm. Extract. Diese stammen aus 100 Grm. Malz; die Extractausbeute aus dem Malze beträgt 60 Proc. Wenn man anstatt 100 Grm. Malz nur 50 Grm. zur Untersuchung nimmt, wobei man eine dünnere, schneller in erforderlicher Menge von dem Seihetuche abfliessende Würze erhält, so bringt man die Meische auf der Wage auf das Gewicht von 516,5 Grm. (in 50 Grm. Malz sind 16,5 Grm. Trebern). Verdoppelt man dann die Saccharometeranzeige so bleibt die Rechnung ungeändert.

Ist nun die Ausbeute des Malzes an Extract bekannt, so kann die Hälfte des Malzes durch andere stärkmehlhaltige Substanzen, z. B. durch ungemalzte Gerste, durch Getreide im Allgemeinen ersetzt und so die Extractausbeute aus diesen gefunden werden. Angenommen, durch Meischen von 50 Grm. Gerstenmalzschrot und 50 Grm. Weizenschrot sei eine Würze von 13 Proc. erhalten worden, so hat man darin: 5 . 13 = 65 Grm. Extract. Diese Zahl verdoppelt, also 130, giebt die Extractausbeute aus 100 Grm. Gerstenmalz und 100 Grm. Weizen. Das Gerstenmalz gab 60 Proc. Extract, diese Zahl von 130 abgezogen, bleibt 70, als die Extractausbeute von 100 Grm. Weizen. Hätte man 25 Grm. Gerstenmalz und 25 Grm. Weizen genommen, so würde das Saccharometer in der Würze 6,5 Proc. angezeigt haben und diese Zahl wäre dann zu verdoppelen.

Das erhaltene Resultat kann kein völlig genaues sein, weil vorausgesetzt ist, dass die Substanzen 33 Proc. Trebern geben, was nur für das Gerstenmalz, nicht aber für die übrigen Substanzen richtig ist. Für die Praxis genügen indess die Resultate. Es steht aber auch nichts entgegen, eine grössere Genauigkeit zu erzielen. Wenn man die Trebern auf dem Seihetuche nach dem Ablaufen der Würze wiederholt mit siedendem Wasser auslaugt, um alle aufgesogene Würze zu entfernen, und wenn man sie dann auf dem Tuche trocknet, herunternimmt — was mit Hülfe eines stumpfen Messer sehr leicht geschehen kann — sie dann bei 100° bis 120° C. austrocknet und wägt, so erfährt man genau das Gewicht der Trebern, und dies Gewicht, von dem Gewichte der Meische abgezogen, ergiebt natürlich genau das Gewicht der Würze. Für die Ermittelung der Extractausbeute aus Kartoffeln, Kartoffelmehl u. dergl. operirt man auf dieselbe Weise.

Anstatt durch Gerstenmalz, lässt sich auch durch kalt bereiteten Malzauszug, also durch Diastaslösung die Umwandlung des Stärkmehls der stärkmehlhaltigen Substanzen in Gummi und Zucker bewerkstelligen, und so die Extractausbeute aus diesen Körpern ermitteln. Ein Beispiel wird am bequemsten das Verfahren veranschaulichen,

Digitized by Google

Wegen der dichteren Beschaffenheit des ungemalzten Getreides muss dasselbe, namentlich der harte hornartige Mais und Weizen, sehr fein geschroten in Anwendung kommen; man verliert sonst durch unvollständige Umwandlung des Stärkmehls bei dem Meischen, was man durch Umgehen des Malzens gewinnt.

Ein geringer Zusatz von ungemalztem Getreide zu Malz, ändert den Charakter des Bieres nicht auffallend, aber ein grösserer Zusatz thut dies. Durch ungemalztes Getreide kommt der herbe, bitterliche Extractivstoff der Hülse und Spelze in das Bier, welcher bei dem Einquellen, zu dem Malzen, entfernt wird. Man hat deshalb vorgeschlagen, das rohe Getreide erst in Wasser zu weichen und dann wieder zu trocknen. Dadurch geht etwas von dem Vortheil, den die Benutzung des Getreides in ungemalztem Zustande mit sich führt, verloren. Das ungemalzte Getreide bringt weder Aroma noch Farbe in das Bier, es muss also auf Vermehrung dieser durch das Malz hingewirkt werden. Stärkeres Darren des Malzes beeinträchtigt aber stets die Feinheit des Aromas. Es ist deshalb angerathen, das Getreide ebenfalls zu darren; dadurch geht wieder von dem Vortheile verloren, den man durch Benutzung von ungemalztem Getreide erzielen will.

Am ausgedehntesten findet der theilweise Ersatz des Malzes durch ungemalztes Getreide in Belgien statt. Hier werden fast stets neben Gerstenmalz kleine Mengen von Weizen angewandt und zugleich mit jenem geschroten. Für die Darstellung einiger, in Belgien sehr renommirten Biere, so des Brüsseler Lambik, Faro und Märzbier (*Bière de mars*) ist aber die Menge des Weizens beträchtlich, und bei der Darstellung des Löwener Weissbiers (*Bière blanche de Louvain*) überschreitet sogar die Menge des Weizens die der Gerste.

Ist der Zusatz von Weizen sehr mässig, so bleibt das übliche Meischverfahren unverändert; bei grossem Zusatze findet aber besonderes Meischen desselben in einer Pfanne statt. Man giebt das Gerstenmalz in den Meischbottich, macht ein paar Güsse mit kaltem Wasser, bringt die entstandenen, diastashaltigen, trüben Auszüge (eine Art kalter Satz) in die Meischpfanne (*Chaudière à farine*), schüttet das Ge-

---

Es wurden 50 Grm. Hafer angewandt, geschroten. Der aus frischem, zerstampftem Malze kalt dargestellte, filtrirte Auszug zeigte in einer gekochten Probe 2° am Saccharometer = 1,008 specif. Gewicht. Die 50 Grm. Haferschrot wurden mit 400 Grm. Malzauszug im Kesselchen allmälig auf die Zuckerbildungstemperatur erhitzt, eine halbe Stunde dabei erhalten, dann zum Sieden erhitzt.

Die abgekühlte Meische wurde auf 450 Grm. gebracht; die Würze zeigte 7,2° = 1,029 specif. Gewicht. Die auf dem Seihetuche zurückgebliebenen Treber betrugen, gehörig mit siedendem Wasser ausgelaugt und getrocknet, 22,5 Grm. = 45 Proc. Die Menge der Würze betrug also 427,5 Grm. (450 — 22,5 Grm.).

Nach diesen Daten berechnet sich die Ausbeute an Meischextract auf folgende Weise:

400 Grm. Malzauszug von 1,008 specif. Gewicht sind 396,8 C. C.
427,5 Grm. Würze von 1,029 specif. Gewicht sind 415 C. C.
415 C.C. Würze von 7,2° würden 396,8 C. C. (das Volumen des Malzauszugs) von 7,5° sein (396,8 : 415 = 7,2 : x).

In den 396,8 C. C. Würze von 7,5° Saccharometeranzeige kommen 2° auf den Malzauszug; es bleiben also für Extract aus dem Hafer 5,5° Saccharometeranzeige = 1,022 specif. Gew.

396,8 C.C. Würze von 1,022 specif. Gewicht sind 388,8 Grm., worin à 5,5 Proc. 21,3 Grm. Extxact.

Die 21,3 Grm. Extract stammen aus 50 Grm. Hafer; 100 Grm. Hafer würden also 42,6 Grm. Extract geliefert haben; die Ausbeute an Extract betrug 42,6 Proc.

Digitized by Google

treideschrot, gemengt mit etwas Malzschrot, ein, erhitzt anfangs bis auf die Zuckerbildungstemperatur, später bis zum Sieden und kocht einige Zeit. Man lässt dann die Trebern in der Pfanne sich ablagern, schöpft das Flüssige ab und giebt es auf die, während der Zeit durch heisse Güsse erschöpften Malztrebern in den Meischbottich, um Klärung zu bewirken. Die von dem Meischbottiche während der Zeit gezogenen, stärkeren Würzen werden zum Kochen mit dem Hopfen verwandt. Auf die Trebern in der Pfanne kommt die Würze von dem letzten Gusse; man erhitzt, kocht und giebt das Flüssige wieder in den Meischbottich über die Trebern. Die Trebern in der Pfanne werden schliesslich noch mit kochendem Wasser übergossen und gekocht. Das Uebergiessen der schon erschöpften Trebern im Meischbottiche mit der starken Würze aus der Meischpfanne muss jedenfalls unzweckmässig genannt werden.

Wie durch ungemalztes Getreide, lässt sich auch durch andere stärkmehlhaltige Substanzen ein Theil des Malzes bei dem Brauprocesse ersetzen. Zu Zeiten sind Kartoffeln die billigste Quelle von Stärkmehl und deshalb für unseren Zweck verwendbar. Die Verwendung kann auf verschiedene Weise stattfinden.

Man kann die Kartoffeln durch eine Reibmaschine zu Brei zerreiben, diesen durch Auslaugen mit Wasser von dem widrig schmeckenden Pflanzensafte befreien, und ihn dann, so gereinigt, wo er aus Stärkmehl und Faser besteht, bei dem Meischen verwenden.

Man kann ferner die Kartoffeln durch eine Schneidemaschine in Scheiben oder Stücken schneiden, diese, zur Entfernung des Saftes erst mit Wasser, dem $^1/_2$ bis 1 Proc. Schwefelsäure zugesetzt ist, dann mit reinem Wasser auslaugen, hierauf trocknen, schliesslich durch Zermahlen in Mehl verwandeln, und das so erhaltene, weisse Kartoffelmehl, welches aus dem Stärkmehle und der Faser der Kartoffeln besteht, bei dem Meischprocesse zusetzen.

Nach Siemens geben 100 Pfd. Kartoffeln, zerrieben und ausgelaugt, so viel Meischextract wie 25 Pfd. Gerstendarrmalz, sind also 100 Pfd. Malz durch 400 Pfd. Kartoffeln zu ersetzen. Nach dem Betrage des Stärkmehlgehalts müssten 360 Pfd. Kartoffeln 100 Pfd. Malz vertreten können. — 100 Pfd. Kartoffelmehl, welche, berechnet, soviel Extract liefern wie 124 Pfd. Malz, sind, nach Balling, in der Praxis so ausgiebig wie 133 Pfd. Malz, weil der Verlust an Würze wegfällt, der durch die Trebern des Malzes verursacht wird. Gewöhnlich ersetzt man bei der Bereitung von sogenanntem Kartoffelbier die Hälfte des Malzes durch eine entsprechende Menge Kartoffeln. Das anzuwendende Malz muss zur Hälfte schwach gedarrt, zur Hälfte stark gedarrt sein. Jenes hat vorzüglich das Diastas, dieses das Aroma und die Farbe zu liefern.

Die Kartoffelmasse oder das Kartoffelmehl können mit dem Malze in dem Meischbottiche verarbeitet werden, aber da das Stärkmehl der Kartoffeln leicht zu Boden fällt und unter die Seihplatten geht, so ist es zweckmässiger, dieselben in der Pfanne mit einem Theile des Malzes zu meischen. Man erhitzt z. B. das Meischwasser in der Pfanne auf 56° C. (45° R.), lässt die Hälfte davon in den Meischbottich, rührt in die zurückgebliebene Hälfte das schwach gedarrte Malz und die Kartoffelmasse, resp. das Kartoffelmehl ein, steigert die Temperatur, unter fortwährendem Umrühren, sehr allmälig bis zur Zuckerbildungstemperatur, dann rascher bis zum Sieden und unterhält das Sieden ungefähr

$^1/_2$ Stunde lang. Sobald die Meische in der Pfanne zu sieden anfängt, wird das Schrot des stärker gedarrten Malzes in dem Meischbottich mit dem darin befindlichen Wasser vermischt und später die hinreichend gekochte Dickmeische aus der Pfanne dazu gebracht. Die Temperatur soll dabei auf 63° C. (50° R.) kommen. Nach $^1/_2$ Stunde wird die Würze gezogen. Durch einen zweiten Guss mit siedendem Wasser, dem man den trübe ablaufenden Antheil der ersten Würze zugesetzt hat, erhöht sich die Temperatur der Trebern auf 60° R.

Kochen der Würze. Die durch den Meischprocess, nach dem einen oder anderen Verfahren erhaltene Würze muss, um ein haltbares Bier zu geben, einige Zeit gekocht werden. Es geschieht dies in der Braupfanne oder dem Braukessel, welche, wie sich aus Früherem herausgestellt hat, auch zum Erhitzen des Wassers und der Meische dienen. Durch das Kochen wird die Würze von dem Eiweiss befreit, indem sich dies im geronnenen Zustande ausscheidet, und die anderen gelöst bleibenden Proteïnsubstanzen verlieren dabei mehr und mehr die Neigung sich zu zersetzen, also als Umsetzungsstoffe zu wirken. Gekochte Würze ist deshalb weniger vergährungsfähig als ungekochte, und das daraus bereitete Bier ist weniger zum Umschlagen, Sauerwerden geneigt. Ungekochte Würze liefert ein stark vergohrenes Product, und ist fast nur geeignet zu Malzessig, Bieressig. Bei dem Kochen wird zugleich ein Theil des Gummis und Zuckers caramelisirt, denn die Würze färbt sich dunkler; auch dadurch wird direct und indirect die Vergährungsfähigkeit geschwächt und die Haltbarkeit erhöht. Das Kochen hat ferner den Zweck, die Würze durch Verdampfen auf die erforderliche Concentration zu bringen, und es hat, in der Regel wenigstens, noch den Zweck, die Würze mit den Bestandtheilen des Hopfens zu versehen, welche dem daraus bereiteten Biere Bitterkeit und Aroma ertheilen. Durch das Hopfen der Würze wird ausserdem wiederum die Haltbarkeit des Products wesentlich erhöht, theils in Folge der gährungshemmenden und conservirenden Wirkung des Aromas des Hopfens, theils weil der Gerbestoff des Hopfens sich in Verbindung mit Proteïnstoffen ausscheidet. Man muss immer im Auge behalten, dass die Proteïnstoffe es sind, welche als Umsetzungsstoffe, Fermente im weiteren Sinne, wirken.

Es ist für die Güte des Bieres höchst vortheilhaft, wenn das Kochen der Würze möglichst bald, nachdem sie von den Trebern abgezogen ist, ausgeführt wird. Bleibt die Würze in dem Grande oder in einem Bottiche längere Zeit stehen, so ist eine nachtheilige Veränderung derselben kaum zu vermeiden. Diese nachtheilige Veränderung erleidet natürlich eine durch das Aufgussverfahren gewonnene Würze, weil sie reich an Eiweiss und ungekocht ist, weit eher, als eine nach dem Kochverfahren gezogene Würze; eine helle Würze, in welcher die conservirenden Bestandtheile des Darrmalzes nicht, oder in geringer Menge vorhanden sind, eher als eine dunkele, eine verdünntere eher als eine concentrirtere. Am schnellsten wird die Würze verkocht werden können, wenn zwei Pfannen vorhanden sind, von denen dann die eine sofort die erste Würze aufnimmt, während die andere zum Erhitzen des Wassers für die Nachgüsse dient.

Sobald die Würze in der Pfanne dem Siedpunkte nahe kommt, beginnt die Ausscheidung, das Gerinnen, des Eiweisses. Diese Ausschei-

Digitized by Google

dung ist selbstverständlich weit beträchtlicher bei den nach dem Aufgussverfahren gewonnenen, als bei den nach dem Kochverfahren erhaltenen Würzen, weil bei den letzteren schon während des Kochens der Meische die Ausscheidung erfolgte. In concentrirten Würzen der ersteren Art kommen während des Siedens grosse Klumpen von Eiweiss an die Oberfläche, die mit einem Schaumlöffel abgenommen werden.

Die Concentration, auf welche man die Würze in der Pfanne kommen lässt, ist nicht die, welche die Würze zur Gährung erhalten muss, sondern sie ist etwas geringer, weil bei dem später erfolgenden Abkühlen auf der Kühle eine Erhöhung der Concentration, durch Verdunstung von Wasser um $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ stattfindet.

Eine Stunde bis 2 Stunden vor dem Zeitpunkte, wo das Kochen zu beenden ist, wird der Hopfen in die Pfanne zu der Würze gegeben. Man schüttet denselben zertheilt und zerrissen auf die Oberfläche der Würze, nachdem das Sieden derselben sehr gemässigt worden ist, lässt ihn einige Zeit von dem aufsteigenden Dampf durchdrungen werden und rührt ihn dann unter. Die Menge des Hopfens ist nach dessen Beschaffenheit und nach der Art des Bieres ausserordentlich verschieden, schwankt etwa zwischen $^1/_2$ bis $2^1/_2$ Pfd. auf 100 Pfd. Malz. Zu dem bayerischen Sommerbiere werden auf 100 Pfd. Malz $1^1/_2$ bis 2 Pfd. Hopfen genommen, zu dem Winterbiere etwas mehr als die Hälfte dieser Menge. Anstatt des Hopfens in Substanz können auch äquivalente Mengen von ölhaltigem Hopfenextract genommen werden, das man in neuester Zeit fabrikmässig bereitet. 1 Pfd. des Extractes vertritt 6 Pfd. Hopfen.

Die Würze muss durch das Kochen g a h r werden, sie muss sich durch das Kochen gehörig geschieden oder gebrochen haben, wie der Brauer sagt. Man erkennt dies daran, dass in einer mit einem Löffel oder Gläschen herausgeschöpften Probe die Flocken, welche darin schwimmen, rasch zu Boden sinken, und die Flüssigkeit vollkommen blank, klar, mit dunkelem Spiegel darüber steht. Alles was durch Kochen ausscheidbar ist, hat sich dann vollständig abgeschieden und der Gerbstoff des Hopfens hat seine chemische Einwirkung vollständig ausgeübt.

Die Dauer des Kochens der Würze hat auf die Beschaffenheit des zu erzielenden Bieres sehr bedeutenden Einfluss. Je kürzere Zeit die Würze gekocht wird, desto weniger dunkel färbt sie sich, desto mehr erhält sich das feine Malzaroma, desto vergährungsfähiger bleibt sie. Würzen, welche nicht lange gekocht werden dürfen, müssen deshalb schon concentrirter in die Pfanne kommen. Man hat bei dem Kochen zu berücksichtigen, ob dadurch Concentrirung oder vorzüglich nur Färbung und Klärung bezweckt wird. Im ersteren Falle lässt man lebhaft sieden, um rasch zu verdampfen, im letzteren Falle braucht man die Würze nur dem Siedepunkte nahe zu halten.

Die nach dem Aufgussverfahren erhaltenen Würzen werden in der Regel 5 bis 6 Stunden gekocht, ausnahmsweise auch länger, nämlich dann, wenn man sie recht dunkel und glänzend haben will, wozu man sie bis 12 Stunden lang sehr mässig kocht, gleichsam in der Pfanne schmoren lässt. Sie werden dabei sehr süss und verlieren ausserordentlich an ihrer Vergährungsfähigkeit. Die Würzen zu den bayerischen Bieren kocht man durchschnittlich etwa 2 Stunden, man giebt daher meistens sogleich den Hopfen mit der Würze in die Pfanne.

Digitized by Google

In gleicher Weise wie die erste Würze wird natürlich auch die Würze zu den schwächeren Bieren oder dem Nachbier gekocht. Man benutzt für diese gewöhnlich den Hopfen, welcher mit der ersten Würze gekocht wurde. Wird nur ein Bier gebraut, so giebt man die Nachwürze zu der ersten Würze in die Pfanne.

Kühlen und Gährung der Würze. Die Würze enthält nur den einen wesentlichen Bestandtheil des Bieres, das Malzextract, Meischextract; es fehlen darin die beiden anderen wesentlichen Bestandtheile, der Alkohol und die Kohlensäure. Diese werden durch die Gährung in der Würze erzeugt, es wird durch die Gährung dieselbe in Bier verwandelt. Wie in den Artikeln Ferment und Gährung erläutert ist, besitzt das Ferment, welches man Hefe, Bärme, Gest nennt, die Eigenschaft, den Zucker in Lösungen allmälig in Alkohol und Kohlensäure zu zerlegen, von denen der erstere vollständig, die andere in grösserer oder geringerer Menge, je nach der Temperatur, in der Flüssigkeit bleibt. Dieser durch Hefe eingeleitete Zersetzungsprocess des Zuckers wird eben Gährung, Weingährung, Alkoholgährung genannt, und die dadurch resultirenden Flüssigkeiten heissen gegohrene Flüssigkeiten. In der Würze ist es der Stärkezucker des Meischextracts, welcher durch die Gährung in Alkohol und Kohlensäure zerfällt.

Wenn eine zuckerhaltige Flüssigkeit, welche neben Zucker Proteïnstoffe gelöst enthält, durch Hefe in Gährung gebracht wird, so findet, wie ebenfalls in den oben angezogenen Artikeln besprochen ist, neben der Bildung von Alkohol und Kohlensäure aus Zucker, gleichzeitig auch die Bildung neuer Hefe aus den Proteïnstoffen statt. Die Würze ist nun eine solche, Proteïnstoffe enthaltende Zuckerflüssigkeit; die Gährung der Würze ist deshalb stets von Hefenbildung begleitet; sie ist die Quelle der Bierhefe. Die Ausscheidung der Proteïnstoffe aus der Bierwürze als Hefe darf keineswegs als ein unwesentlicher Vorgang bei der Gährung betrachtet werden; sie ist vielmehr von der grössten Wichtigkeit, weil dadurch die Würze von den Substanzen befreit wird, welche die Haltbarkeit des Bieres im höchsten Grade beeinträchtigen. Je mehr Proteïnstoffe in dem Bier zurückbleiben, desto weniger haltbar, desto mehr zur Säuerung geneigt zeigt sich das Bier.

Da das Bier kein vollkommen ausgegohrenes Getränk ist, das heisst, kein Getränk, in welchem der Zucker durch die Gährung bis auf die letzte Spur zerlegt ist, sondern da das Bier während einer langsam fortschreitenden Gährung getrunken wird, die ihm fortwährend Kohlensäure zuführt, ihm Trieb ertheilt, wie man sagt, so muss dahin gewirkt werden, dass, nach erfolgter rascherer Zersetzung eines gewissen Theiles Zucker in Alkohol und Kohlensäure, die Zersetzung des übrigen Zuckers so lange andauert, als das Bier trinkbar bleiben soll. Man unterscheidet hiernach zwei Perioden der Gährung der Würze, die rascher verlaufende Hauptgährung, und die langsamer verlaufende Nachgährung. Während der letzteren kommt das Bier zum Verbrauch.

Die Gährung der Bierwürze kann Obergährung oder Untergährung sein. Die Obergährung, eine bei höherer Temperatur, rascher verlaufende Gährung, bei welcher die grösseren Bläschen der auftretenden Kohlensäure die gebildete Hefe an die Oberfläche heben, bei welcher sich also eine Hefendecke bildet, wird durch Oberhefe eingeleitet, durch Hefe, welche von einer Obergährung resultirte. Die Untergährung, eine bei niederer Temperatur, langsamer verlaufende Gährung,

Digitized by Google

bei welcher die kleineren Bläschen der Kohlensäure die gebildete Hefe nicht an die Oberfläche zu heben im Stande sind, bei welcher also keine Hefendecke entsteht, wird durch Unterhefe eingeleitet, durch bei Untergährung erhaltene Hefe. Die Erfahrung zeigt nämlich, dass die Hefe stets Neigung hat, eine Gährung hervorzurufen, welche der ähnlich ist, durch die sie entstand.

Es wird später angegeben werden, bei welcher Temperatur man die Gährung der Bierwürze verlaufen lässt; für jetzt mag nur gesagt sein, dass diese Temperatur immer eine verhältnissmässig niedrige ist, die etwa zwischen 7° bis 20° C. (6° bis 15° R.) liegt. Die in der Pfanne gekochte siedend heisse Würze muss also zunächst auf die Temperatur abgekühlt werden, bei welcher man sie in Gährung bringen, bei welcher man sie, wie gesagt, *anstellen* oder *stellen* kann.

Das Abkühlen geschieht auf sogenannten Kühlschiffen oder Kühlen, sehr flachen, nur etwa 6 bis 8 Zoll tiefen, vierseitigen Gefässen, aus starken Bohlen zusammengefügt oder von Eisenblech angefertigt, und so gross, dass die Würze bei einer Höhe von 2 bis 3 Zoll darauf Platz hat. Man lässt die Würze, ehe sie auf die Kühle gelangt, durch eine Seihvorrichtung fliessen, um den in ihr schwimmenden Hopfen zurückzuhalten. Diese Seihvorrichtung, der *Hopfenseiher*, ist meistens ein hölzernes oder metallenes Gefäss mit Seihboden oder Drahtboden, das auf die Kühle selbst gestellt wird. Hie und da benutzt man auch den Grand als Hopfenseiher, indem man denselben durch eine perpendiculär eingeschobene Seihplatte in zwei Abtheilungen theilt. Die siedende, mit Hopfen gemengte Würze fliesst dann in die eine Abtheilung und wird aus der anderen durch eine Pumpe auf die Kühle befördert.

Auf hölzernen Kühlen kann sich die Würze nicht dadurch abkühlen, dass den Wänden der Kühle durch die umgebende kalte Luft Wärme entzogen wird; Holz ist dazu ein viel zu schlechter Wärmeleiter, die Kühle ist aussen kaum warm. Die Würze verliert die Wärme auf solchen Kühlen fast ausschliesslich durch Wärmebindung in Folge der Verdunstung von einem Theile ihres Wassers. Alles was die Verdunstung befördert, befördert deshalb auch die Abkühlung. Die Verdunstung ist um so beträchtlicher, je grösser die Fläche der Würze ist. Deshalb eben muss die Würze möglichst flach auf der Kühle stehen. Die Verdunstung erfolgt in trockener Luft rascher als in weniger trockener Luft, sie hört in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft ganz auf. Deshalb dürfen die Kühlen nicht in einem geschlossenen Raum aufgestellt werden, in welchem sich die Luft bald mit Wasserdampf sättigen würde, sondern sie müssen so aufgestellt sein, dass lebhafter Luftzug über denselben stattfindet, welcher die feuchte Luft wegführt. Am raschesten erfolgt dann die Verdunstung, also auch die Abkühlung, bei grosser Trockenheit der Atmosphäre, z. B. wenn die kühlen, schneidenden, den Lungen so nachtheiligen Ostwinde wehen, und namentlich früh am Morgen bei Sonnenaufgang, wo fast immer lebhafter Luftzug stattfindet. Unter günstigen Verhältnissen sinkt die Temperatur der Würze auf der Kühle unter die Temperatur der Luft, was die Wirkung der Verdunstung zeigt, und nicht geschehen könnte, wenn der Würze die Wärme nur durch Ableitung entzogen würde. Bei Regen und Gewitterschwüle findet so gut wie keine Abkühlung statt, weil die Verdunstung dabei fast Null ist.

Digitized by Google

Auf eisernen Kühlen, die so aufzustellen sind, dass auch der Boden vom Luftzug getroffen wird, kommt zu dem Wärmeverluste, welchen die Würze durch Verdunstung erleidet, allerdings noch der Wärmeverlust durch Abgabe von Wärme an die umgebende kalte Luft hinzu. Deshalb kühlt sich die Würze auf eisernen Kühlen rascher als auf hölzernen und finden mit Recht die eisernen Kühlen immer mehr Eingang.

Während des Stehens auf der Kühle lagert sich aus der Würze ein gelblicher Bodensatz fest ab, das Kühlgeläger. Dasselbe besteht zum Theil aus kleinen Flocken von geronnenem Eiweiss, zum Theil aus Stoffen, die in der heissen Flüssigkeit löslich waren, in der kalten unlöslich sind.

Es ist für die Güte des Bieres von der grössten Wichtigkeit, dass sich die Würze möglichst rasch abkühle. Sie erleidet nämlich auf der Kühle, sobald ihre Temperatur unter 75° C. (60° R.) gesunken ist, leicht die nachtheilige Veränderung, deren schon bei dem Meischen Erwähnung geschah; sie wird sauer von entstehender Milchsäure. Unter ungünstigen Umständen kann sie sogar schleimig werden und Schimmelflecken bekommen. Am meisten zum Verderben geneigt sind die Würzen aus Luftmalz, namentlich die nicht gehopften, weil in ihnen die conservirenden Stoffe des Darrmalzes und des Hopfens, das brenzliche Aroma des ersteren und das Aroma und Harz des letzteren fehlen, auch verderben schwächere Würzen leichter als concentrirte. Eine Würze, welche auf der Kühle in angegebener Weise nachtheilig verändert ist, kann niemals ein gutes, namentlich nie ein haltbares Bier geben, und es lassen sich deshalb aus nicht sehr dunklen, nicht sehr concentrirten und nicht sehr gehopften Würzen haltbare Biere, Lagerbiere, nur in der Jahreszeit darstellen, wo rasche Abkühlung möglich ist, also in der kühlen und kalten Jahreszeit.

Zur Beförderung der Abkühlung der Würze auf der Kühle sind häufig Flügelvorrichtungen oder Ventilatoren vorhanden, durch welche ein künstlicher starker Luftzug über den Kühlen erzeugt wird, und um zu Zeiten und unter Verhältnissen, wo die Abkühlung auf den Kühlen nicht, oder nicht hinreichend schnell zu ermöglichen steht, dennoch brauen zu können, benutzt man Kühlapparate, in denen die Würze durch kaltes Wasser gekühlt wird. Diese Apparate sind im Allgemeinen nach dem Princip des sogenannten Liebig'schen Kühlapparats für Destillationen construirt, das heisst, das kalte Wasser und die abzukühlende Würze fliessen in entgegengesetzter Richtung, getrennt durch eine dünne Metallwand. Man lässt, vor dem Gebrauche derselben, die Würze erst auf der Kühle so weit abkühlen, als es ohne Gefahr für dieselbe geschehen kann. Wo Eis zu haben ist, bietet dies ein vortreffliches Mittel, die Würze auf den Kühlen schliesslich auf die erforderliche niedrige Temperatur zu bringen.

Die Temperatur, bis zu welcher die Würze abgekühlt werden muss, ist nach verschiedenen Umständen verschieden. Sie muss im Allgemeinen niedriger sein für Untergährung als für Obergährung; sie muss niedriger sein für Lagerbier, das längere Zeit trinkbar bleiben soll, als für Bier, das bald vertrunken werden soll. Je höher die Temperatur des Locales ist, worin die Gährung stattfinden soll, und je beträchtlicher die Menge der in Gährung zu bringenden Masse ist, desto stärker muss die Würze gekühlt werden. Würzen, welche Stoffe enthalten, die den Gährungsprocess langsamer verlaufen lassen, z. B. sehr dunkle

Digitized by Google

und stark gehopfte Würzen können bei etwas höherer Temperatur angestellt werden. Für bayerisches, untergähriges Schenkbier, das nach 3 bis 4 Wochen trinkbar sein soll, kühlt man die Würze, je nach der Temperatur des Gährlocals, auf 11° bis 8° C. (9° bis 6° R.), für die bayerischen Sommerbiere oder eigentlichen Lagerbiere auf 8° bis 5° C. (6° bis 4° R.), für obergährige Lagerbiere auf 15° bis 16° C. (12° bis 8° R.), für obergährige schnell zum Verschank kommende Biere nicht ganz so weit.

Das Local, in welchem man die Gährung der Bierwürze verlaufen lässt, muss ein Keller oder ein Souterrain sein, in welchem die Temperatur möglichst unabhängig ist von der äusseren Temperatur. Die Temperatur, verschieden nach der Art des zu erzielenden Bieres, soll im Allgemeinen nicht über 15° C. (12° R.) steigen und nicht unter 7° bis 8° C. (6° R.) sinken. Die Würze kommt für die Gährung entweder in grössere oder kleinere Bottiche (Gährbottiche) oder grössere oder kleinere Fässer (Gährfässer). Je grösser die Gefässe, desto unabhängiger ist die Temperatur ihres Inhalts von der Temperatur des Gährlocals.

Untergährung. Nächst der Beschaffenheit des Malzes und nächst dem Meischverfahren, hat die Art der Gährung und die Art und Weise der Leitung der Gährung den grössten Einfluss auf die Beschaffenheit, die Natur des Bieres. Es soll in dem Folgenden zunächst die Gährung der Würze zu den sogenannten bayerischen Bieren, welche untergährige Biere sind, gleichsam als Muster der Biergährung speciell betrachtet, und dabei Gelegenheit genommen werden, auch das anzuführen, was für die Biergährung und die Behandlung des Bieres im Allgemeinen von Wichtigkeit ist. Später soll dann noch das Nöthige über die Gährung der Würze der obergährigen Biere mitgetheilt werden. Bei den bayerischen Bieren unterscheidet man, wie schon mehrmals erwähnt, Schenkbier oder Winterbier, und Lagerbier oder Sommerbier. Das Schenkbier wird im Herbst, Winter und Frühjahr gebraut und in dieser Jahreszeit verzapft, oft schon nach 3 bis 4 Wochen, so dass es nur während der kühlen und kalten Jahreszeit und nicht lange lagert. Die Concentration der Würze dazu beträgt 11 bis 12 Proc. Das Lagerbier wird im Winter und zu Anfang des Frühjahrs, überhaupt nur zur günstigsten Jahreszeit gebraut und erst dann verzapft, wenn nach dem Ende der Brauzeit das Schenkbier consumirt ist. Es muss sich den ganzen Sommer hindurch bis dahin halten, dass wieder Schenkbier gebraut ist und verzapft werden kann. Die Würze dazu erhält eine Concentration von 12 bis 13 Proc., sie erhält mehr und besseren Hopfen als die Schenkbierwürze, und sie wird bei niederer Temperatur in Gährung gebracht, als diese.

Die Gährung der Würze zu den bayerischen Bieren findet stets in Gährbottichen statt; die auf der Kühle gehörig gekühlte Würze wird also in diese gelassen. Das Kühlgeläger liegt so fest auf der Kühle, dass die Würze klar davon abläuft. Die Temperatur, welche die Würze haben muss, ist schon oben erwähnt, für Schenkbier etwa 11° bis 8° C. (9° bis 6° R.), für Lagerbier 8° bis 5° C. (6° bis 4° R.). Die niederen Temperaturen sind bei höherer Temperatur des Gährlocals und grossen Gährbottichen zu wählen.

Das Anstellen, Zugeben der Hefe (Zeug geben, Satz geben) geschieht auf zweifach verschiedene Weise. Entweder vermischt man die Hefe mit etwas Würze recht innig, durch wiederholtes Umgiessen des Gemisches aus einem Gefässe in ein anderes, und giebt dann das Gemisch der

übrigen Würze in dem Bottich zu; oder man stellt erst eine kleinere Menge der noch etwas wärmeren Würze mit der Hefe in einem besonderen Gefässe, dem Hefenständer, an, lässt die Gährung anfangen und giebt dann die gährende Masse der übrigen Würze in dem Bottich zu. Das erstere Verfahren heisst die Hefe trocken geben; das zweite: die Hefe nass geben, auch die Hefe herführen, vorstellen, vorbereiten. Die Menge der Hefe, welche zum Anstellen verwandt wird, ist nicht immer gleich; sie muss grösser sein, wenn Würze und Gährkeller kälter sind, grösser, wenn die Würze concentrirter ist, grösser, wenn man die Hefe trocken giebt. Auf 1000 Volum Würze werden etwa 5 bis 7 Volum dickbreiige Hefe genommen.

Nachdem die Würze auf die eine oder andere Weise in dem Gährbottiche mit Hefe versetzt, gestellt ist, verläuft nun die regelmässige Untergährung im Allgemeinen unter folgenden Erscheinungen. Innerhalb 8 bis 12 Stunden nach dem Anstellen überzieht sich die Würze in Folge beginnender Entwickelung von Kohlensäure, nach und nach und von dem Rande des Bottichs nach der Mitte zu, mit einem zarten weissen Schaum (Rahm), der sich mehr und mehr erhöht und endlich eine dicke Schaumdecke bildet, welche am Rande des Bottichs einen höheren Schaumberg zeigt. Etwa 24 Stunden nach dem Anstellen wird diese Schaumdecke von einem consistenteren Schaume, der in eigenthümlich geformten Streifen, Kräusen, hervorquillt, durchbrochen und verdrängt, so dass die Oberfläche der Würze ein gekräuseltes, zerklüftetes, zackiges Ansehen erhält, und die lebhafte Entwickelung der Kohlensäure macht sich durch stechenden Geruch bemerkbar. Die Kräusen vermehren und erhalten sich bei einer kräftigen Gährung 2 bis 4 Tage, dann vergehen sie allmählig zu einer schaumigen Masse, welche mit dem Schwächerwerden der Gährung verschwindet und nur eine bräunliche dünne Decke von Hopfenharz zurücklässt. Die Hauptgährung ist im Wesentlichen beendet, sie dauert bei Schenkbier 7 bis 8, bei Lagerbier 9 bis 10 Tage.

Bis die Gährung ihren Höhepunkt erreicht hat, steigt die Temperatur um ein paar Grade, dann sinkt sie wieder und gleicht sich mit der Temperatur des Gährlocals aus. Der süsse Geschmack der Würze vermindert sich im Verlaufe der Gährung mehr und mehr und damit zugleich das specifische Gewicht. In dem Masse als die Gährung nachlässt, wird die, von ausgechiedener Hefe getrübte Flüssigkeit immer klarer, sinkt die Hefe immer vollständiger zu Boden; nur ein unbedeutender Theil davon geht an die Oberfläche und findet sich dann in der dünnen bräunlichen Decke. Man erkennt meistens das Ende der Hauptgährung daran, dass eine kleine Probe der gährenden Würze an einem wärmeren Orte schnell klar wird, am sichersten aber daran, dass die gährende Würze bei wiederholter Prüfung mit dem Saccharometer nicht mehr eine erhebliche Abnahme des specifischen Gewichtes zeigt. Die durch die Gährung resultirende Verminderung des specifischen Gewichts der Würze wird die scheinbare Attenuation genannt. Angenommen, die Würze habe vor der Gährung am Saccharometer 12 Proc. gezeigt, und nach beendeter Hauptgährung zeige sie 5 Proc., so beträgt die scheinbare Attenuation 7 Saccharometergrade. Der Vergährungsgrad ist hiernach $^7/_{12}$ oder 0,58, das heisst von 1 Thl. Malzextract sind scheinbar 0,58 Thle. (58 Proc.) durch die Gährung zersetzt worden (siehe Bier, Untersuchung desselben).

Digitized by Google

Der Grad der Vergährung durch die Hauptgährung ist bei verschiedenen Würzen verschieden. Würzen von stark gedarrtem Malze, welche viel Zucker und Gummi in caramelisirtem Zustande enthalten, sowie längere Zeit gekochte und stark gehopfte Würzen verlieren selten die Hälfte ihrer Saccharometerprocente, während Würzen aus schwächer gedarrtem Malze, weniger gekochte und schwach gehopfte Würzen unter gleichen Umständen wohl bis $^2/_3$ der Saccharometerprocente einbüssen. Im Mittel kann man, nach Balling, annehmen, dass Würzen aus gelbem Malze 60 bis 66 Proc., Würzen aus braunem Malze 50 Proc. ihrer ursprünglichen Saccharometer-Anzeige verlieren.

Von Balling sind, aus Versuchen, Factoren berechnet worden, mit denen man die scheinbare Attenuation, in Saccharometerprocenten ausgedrückt, zu multipliciren hat, um den Alkoholgehalt der gegohrenen Würze zu erhalten. Diese Factoren werden Alkoholfactoren für die scheinbare Attenuation genannt, ihre Grösse steigt mit der Grösse der ursprünglichen Extractgehalte der Würzen (a. a. O.). Die folgende Tabelle giebt dieselben.

Ursprüngliche Concentration der Würze in Saccharometer-Procenten.	Alkoholfactoren für die scheinbare Attenuation.	Ursprüngliche Concentration der Würze in Saccharometer-Procenten.	Alkoholfactoren für die scheinbare Attenuation.
6	0,4063	18	0,4330
7	0,4091	19	0,4351
8	0,4110	20	0,4373
9	0,4129	21	0,4395
10	0,4148	22	0,4419
11	0,4167	23	0,4439
12	0,4206	24	0,4462
13	0,4226	25	0,4485
14	0,4246	26	0,4508
15	0,4267	27	0,4532
16	0,4288	28	0,4556
17	0,4309	29	0,4580

In dem oben angenommenen Falle, wo die scheinbare Attenuation einer 12procentigen Würze 7 Saccharometergrad betrug, hat man 7 . 0,42 = 2,9 als den Procent-Alkoholgehalt der gegohrenen Würze.

Nach Beendigung der Hauptgährung heisst die gegohrene Würze Jungbier oder grünes Bier und wenn dies hinreichend klar geworden ist und sich die Hefe abgeschieden hat, so ist es fässig, reif zum Fassen, so wird es von der Hefe ab und auf Fässer gezogen, in denen dann die Nachgährung verläuft. Zuvor entfernt man die Decke, welche, wenn sie in das Bier käme, diesem einen widrig bitteren Geschmack ertheilen würde. Die am Boden des Bottichs liegende Hefe besteht aus drei Schichten, von denen die mittlere, hellere, consistentere, die reinste ist. Die untere, dunkle, schmutzige Schicht ist zersetzte Hefe, Kühlgeläger u. s. w., die obere dünnere, braune besteht ebenfalls

aus unreiner Hefe. Man schiebt diese zuerst ab, und nimmt dann die reine Schicht zum ferneren Anstellen von der unteren Schicht weg.

Je frischer, grüner das Bier von dem Gährbottiche abgezogen, gefasst wird, desto schneller tritt die Nachgährung ein, desto früher wird das Bier trinkbar. Deshalb fasst man in der Regel das Schenkbier grüner als das Lagerbier, das, wie man sagt lauterer in die Fässer gebracht wird.

Das Schenkbier kommt auf kleinere Fässer als das Lagerbier, weil auf kleineren Fässern die Nachgährung rascher verläuft. Sie liegen in dem Schenkbierkeller. Nach dem Füllen giebt sich das Eintreten der Nachgährung durch das Ausgestossenwerden eines bräunlichen Schaums zu erkennen; damit sich dieser entfernen lasse, müssen die Fässer mit ähnlichem Biere oder reinem Wasser nachgefüllt werden. Während des Lagerns wird nun das Bier immer klarer und die Abscheidung der Hefe immer schwächer; erscheint es endlich vollkommen klar, so ist die erste Periode der Nachgährung beendet, die zweite Periode beginnt, während welcher das Bier verzapft und vertrunken wird. Der Vergährungsgrad beträgt nach beendeter Nachgährung etwa 0,7 oder 70 Proc. Soll das Bier zum Verbrauch kommen, so spundet man die Fässer in der Regel, damit sich Kohlensäure in etwas grösserer Menge ansammele, damit das Bier Trieb erhalte; dann zieht man es auf die Fässer von denen es verzapft, oder in denen es den Bierwirthen zugefahren werden soll. Füllt man das Bier auf Flaschen, so erhält es natürlich stärkeren Trieb, wird moussirender, weil hier keine Kohlensäure entweichen kann.

Je nachdem die Würze schwächer oder stärker gehopft wurde, die Hauptgährung bei höherer oder niederer Temperatur verlief, das Jungbier grüner oder lauterer, in kleinere oder grössere Fässer gefasst wurde, vorzüglich aber, je nachdem der Keller weniger kühl oder kühler ist, zieht sich die Nachgährung kürzere oder längere Zeit hin, und der Brauer hat hierin die Mittel, dahin zu wirken, dass stets Bier von höchster Güte zum Verzapfen bereit ist.

Für die Güte des Bieres giebt es keine Periode des Stillstandes; es gleicht darin einem lebenden Wesen. Es bildet sich zur höchsten Vollkommenheit aus, und hat es diese erreicht, so geht es zurück. Seine Zusammensetzung ändert sich, streng genommen, jeden Tag, da in ihm die Gährung unausgesetzt fortschreitet, wenn auch schliesslich sehr langsam. Die höchste Güte wird durch das passendste Verhältniss zwischen Extract, Alkohol und Kohlensäure bedingt; das Bier befindet sich auf der Stufe der Vollkommenheit, wenn sich, während der letzten Periode der Gährung, das passendste Verhältniss eingestellt hat. Anfangs, wenn die Nachgährung noch nicht weit vorgeschritten ist, schmeckt das Bier sehr süss, in Folge des noch beträchtlichen Gehalts an Zucker, sein Schaum ist consistent, gelblich, mit einem Worte hefig. Es wird, wenn es dann verspundet oder auf Flaschen lagert, sehr rasch stark moussirend, setzt noch bemerkbar Hefe ab und trübt oder wirft sich deshalb beim Abzapfen oder Ausgiessen leicht, von Hefe die durch die Kohlensäure aufgerührt wird. Nach und nach verliert sich bei der Nachgährung der Würzegeschmack mehr und mehr, und der geistige, erfrischende Geschmack tritt hervor. Bei noch weiter fortschreitender Gährung, bei noch längerem Lagern auf dem Fasse, kommt dann der Zeitpunkt, wo der geistig bittere Geschmack nicht mehr hinreichend

Digitized by Google

gemildert wird durch den Geschmack des Zuckers, das Bier wird hart und es dauert lange, ehe es, verspundet oder auf Flaschen, gehörigen Trieb erhält. Ist endlich der Zucker fast ganz oder ganz durch die Gährung zerlegt, so kann sich die Kohlensäure nicht in dem Maasse ersetzen, als sie aus den Fässern abdunstet, das Bier wird schaal, und dann ist die Zeit nahe, wo es auch säuerlich werden kann. Bis zu dem Tage, wo sich das Verhältniss zwischen Zucker, Alkohol und Kohlensäure immer passender stellt, erhöht sich die Güte des Bieres, von dem Tage ab, wo das passendste Verhältniss eingetreten ist, vermindert sich die Güte wieder. Um Bier von höchster Vollkommenheit verzapfen zu können, muss namentlich die Zeit des Spundens gehörig gewählt werden, denn das Bier darf nur so lange gespundet liegen, als erforderlich ist, ihm hinreichend Trieb zu geben. Liegt das Bier zu lange gespundet, so trübt es sich beim Verzapfen sehr leicht, besonders wenn es zu früh gespundet wurde, wird das Bier zu spät gespundet, so bleibt es matt. Durch Beimischen von Bier, welches eben von der Hauptgährung kommt oder von in Gährung befindlichem Biere (Kräusenbiere), lässt sich älterem, gelagertem Biere wieder Trieb ertheilen. In München wird fast alles Schenkbier mit Kräusenbier versetzt, ehe man es an die Schenkwirthe abgiebt. Der Schenkwirth hilft sich in Bezug auf den Trieb durch Lagern der gespundeten Schenkfässer, oder der Flaschen, an einem kühlen oder weniger kühlen Orte.

Das Lagerbier kommt zur Nachgährung auf grosse und ausgepichte Fässer, welche in dem Lagerbierkeller liegen. Dieser besteht aus mehreren Abtheilungen, und es erhält jede Abtheilung das Bier für eine gewisse Periode des Sommers.

Bei dem Füllen der Lagerfässer mit dem von dem Bottiche abgelassenen Biere findet eine Vertheilung des Biers auf viele Fässer statt, so dass Monate vergehen, ehe die Fässer einer Abtheilung völlig gefüllt werden. Es geschieht dies, theils um längere Zeit hindurch möglichst gleichartiges Bier zu haben, theils um die Nachgährung in die Länge zu ziehen, da diese in nicht völlig gefüllten Fässern langsamer verläuft als auf vollständig gefüllten. Selbstverständlich werden die Fässer derjenigen Abtheilung des Kellers, aus welcher das Bier am frühesten zum Verkaufe kommen soll, am frühesten gefüllt. Sind die Fässer einer Abtheilung ziemlich voll, so lässt man sie in Ruhe, bis sich ein bräunlicher Schaum auf der Oberfläche des Biers im Fasse zeigt, bis das Bier angreift. Dann macht man die Fässer so voll, dass eine braune Schaumhaube über der Spundöffnung erscheint. Ist diese vergangen, so füllt man auf, und dies so oft, als die Schaumhaube sich wieder bildet, als die Fässer stechen.

Sehr gewöhnlich spundet man das Lagerbier vor dem Verzapfen, und lässt es so lange gespundet, als erforderlich ist, ihm gehörigen Trieb zu geben. Es reichen dazu für das erste im Mai zum Verzapfen kommende Lagerbier 6 bis 8 Tage hin, für älteres Bier sind aber 12 bis 14 Tage nöthig. Wenn die Lagerfässer nicht gespundet werden, so lässt man das zum Verzapfen kommende Bier einige Tage verspundet auf den kleinen Schenkfässern liegen, auf welche es gezogen und von denen es verschenkt wird.

Da die längere Haltbarkeit des Lagerbiers vorzugsweise von der niederen Temperatur des Kellers abhängig ist, so muss natürlich auf

Digitized by Google

möglichste Abkühlung und Erhaltung der niederen Temperatur in dem Keller hingewirkt werden. In einem zweckmässig angelegten Lagerbierkeller ist deshalb die Einrichtung getroffen, dass jede Abtheilung desselben mit einem gemauerten Eisbehälter in Verbindung gesetzt werden kann. Während des Füllens der Fässer werden alle Kelleröffnungen offen gehalten, wenn die Temperatur der Luft niedriger ist als die des Kellers; sind aber die Fässer einer Abtheilung gefüllt, so werden alle nach Aussen gehenden Oeffnungen der Abtheilung geschlossen und nicht wieder geöffnet. Selbst die Thür, durch welche die Abtheilung mit der daneben liegenden Abtheilung in Verbindung steht, wird mit Steinen zugesetzt, bis auf eine kleine obere Oeffnung, durch welche ein Mann schlüpfen kann. Die Verbindung der, bei möglichst niederer Temperatur gefüllten Eisbehälter mit den Kellerabtheilungen stellt man nicht gleich anfangs her, sondern erst später, im Verlaufe des Sommers, wenn die Temperatur des Kellers eine gefährliche Höhe zu erreichen droht. In einem gut angelegten Lagerbierkeller lässt sich so die Temperatur den Sommer hindurch auf 8° bis 9° C. erhalten. Wo solche Keller vorhanden sind, findet man selbst noch im Spätsommer nicht zu stark vergohrenes, nicht zu starkes und nicht zu bitteres Lagerbier; im entgegengesetzten Falle ist in der genannten Jahreszeit das Bier sehr vergohren, also dünn, sehr bitter und stark (alkoholreich), weil der Brauer die Haltbarkeit durch Anwendung einer beträchtlichen Menge Hopfen und durch starke Schüttung zu erreichen suchen muss.

Obergährung. Die Obergährung, zu welcher wir nun übergehen, wird für Biere sehr verschiedener Art angewandt. Die berühmten englischen Biere, Porter und Ale, die gewöhnlichen französischen und belgischen Biere, die den bayerischen Bieren nahestehenden böhmischen Biere, die leichten Flaschenbiere sind alle obergährige Biere. Während man bei der Untergährung die Hauptgährung stets auf Bottichen verlaufen lässt, nur die Nachgährung auf Fässern, wird bei der Obergährung oft auch schon die Hauptgährung auf Fässern verlaufen gelassen. Man unterscheidet deshalb Obergährung mit Bottichgährung und Obergährung mit Fassgährung. Die erstere, welche in der Regel für bessere, haltbarere Biere in Anwendung kommt, mag zuerst ins Auge gefasst werden.

Die Würze wird zu diesen Bieren bei 10° bis 15° C. (8° bis 12° R.) mit Oberhefe gestellt und zwar im Wesentlichen so, wie für die Untergährung, das heisst, man vermengt die dünne breiige Hefe mit etwas Würze und giebt das Gemenge zu der übrigen, gekühlten Würze in den Gährbottich, oder man stellt erst eine kleine Menge, noch wärmerer Würze mit der Hefe an, lässt die Gährung ankommen und vermischt die gährende Masse mit der übrigen Würze (S. 1062). Auf 1000 Vol. Würze werden 2 bis 6 Vol. Hefe genommen, je nach der Temperatur der Würze und des Gährlocals, nach der Concentration und Beschaffenheit der Würze.

Etwa 6 bis 10 Stunden nach dem Anstellen beginnt die Gährung; die Würze überzieht sich nach und nach mit feinem weissen Schaume. Allmälig wird der Schaum grossblasiger, die Schaumdecke erhöht sich, es entsteht ein Schaumberg; in der Würze schwimmende Theilchen kommen an die Oberfläche und können abgenommen werden; dann bricht der consistentere Kräusenschaum durch. Die Kräusen, welche, beiläufig gesagt, nur in gehopftem Würzen auftreten, ebnen sich nach und nach, verlieren sich, zerfliessen vollständig, und es bricht

ein grossblasiger Schaum durch, der von der nun gebildeten Hefe trübe, zähe und gelblich erscheint (Hefentrieb). Der Hefenschaum steigt; ist er am höchsten, so hat die Gährung den höchsten Punkt erreicht und mit ihr die Temperaturerhöhung und die Entwickelung der Kohlensäure. Er sinkt dann allmälig zusammen und hinterlässt schliesslich eine gelbliche, klebrige, breiige Decke von Oberhefe. Die Hauptgährung ist beendet, sie dauert meistens 2 Tage, kann sich aber bei sehr niederer Temperatur und anderen die Gährung verzögernden Einflüssen, weit länger hinziehen. Da bei der Obergährung die Schaumdecke eine beträchtliche Höhe erreicht, so dürfen die Gährbottiche nicht so weit gefüllt werden, als bei der Untergährung.

Sobald die Hauptgährung ihr Ende erreicht hat, wird die Oberhefe mit einem Schaumlöffel oder einer flachen Schaufel abgenommen, damit sie nicht durchfalle, dann wird zum Fassen des Jungbiers geschritten. Man zieht das Bier entweder von der Hefe ab, welche am Boden des Bottichs liegt (Bodenhefe), oder man rührt diese vor dem Fassen auf.

Die Fässer, auf denen man die Nachgährung vor sich gehen lässt, sind nur mässig gross; sie kommen, spundvoll, offen, in einen kühlen Keller auf ein Lager, das entweder aus einem Troge besteht oder welches das Unterstellen von Wännchen unter die Fässer gestattet, zur Aufnahme der noch abfliessenden Hefe, und man legt sie, um das Abfliessen der Hefe nach einer Seite zu leiten, etwas schräg. Das Ausgestossenwerden der Hefe beginnt bald und dauert mehrere Tage, während welcher Zeit man die Fässer durch Nachgiessen von Bier (Füllbier) immer gefüllt erhält, damit die Hefe vollständig entfernt werde.

Ist die erste Periode der Nachgährung beendet, wird nicht mehr gelblicher Hefenschaum ausgestossen, sondern zeigt sich an dessen Stelle ein weisser Schaum, so reinigt man die Fässer, namentlich das Spundloch, von der anhängenden Hefe und füllt sie, nachdem sie gerade gelegt worden, nochmals vollständig. Das Bier bleibt nun entweder auf Fässern lagern, die man dann erst lose, später wenn das Bier Trieb erhalten soll fester spundet, oder aber man zieht das Bier auf besondere Lagerfässer, die in einem kühlen Keller liegen, wo sie zur gehörigen Zeit gespundet werden. So, klar von der Hefe abgezogen, kann es dann recht lange haltbar bleiben. Die Lagerbierfässer werden meist nicht gepicht, sondern geschwefelt. In Norddeutschland braut man auf Obergährung in beschriebener Weise gehaltreiche, haltbare Biere in der kühleren Jahreszeit, meistens im März, weshalb man sie Märzbiere nennt; sie heissen auch Erntebiere, weil sie zur Ernte zum Verzapfen kommen.

In England kommt die auf etwa 15° C. (12° R.) gekühlte Würze zu Porter und Ale, welche 20 Proc. zeigt, mit der vorbereiteten Hefe zuerst in grosse, oft colossale Bottiche und aus diesen, nach 24 bis 48 Stunden, oder erst nach 3 bis 4 Tagen, in kleinere Bottiche zur Beendigung der Hauptgährung. Diese stehen mit einer Speisevorrichtung in Verbindung, durch welche der Inhalt der Bottiche stets auf gleicher Höhe erhalten und so das Abfliessen der Hefe ermöglicht wird. Von einem Gefässe, das fast in gleichem Niveau mit der gährenden Würze der Bottiche aufgestellt ist, treten nämlich Röhren von unten in die Bottiche, und dies Gefäss wird aus einem höher stehenden Bottich mit Würze versehen. Ein Schwimmer auf der Würze dieses Gefässes, welcher am Hahn des Speisebottichs befestigt ist, dient dazu, die Würze in dem Gefässe in gleicher Höhe mit der Würze des Gährbottichs zu halten. Diese Vor-

Digitized by Google

richtung versieht also das Auffüllen. Die Hefe ergiesst sich aus seitlichen Ausgüssen der Gährbottiche in einem mächtigen Strome in einen Canal, der zwischen denselben hinläuft. Antatt der aufrechtstehenden kleineren Gährbottiche benutzt man auch wohl, namentlich für Ale, kleinere liegende Fässer, auf deren Spundloch ein metallener Ausguss gesteckt wird. Die Ausgüsse aus zwei Reihen solcher Fässer ergiessen dann ebenfalls die Hefe in einen dazwischen liegenden Canal. Von den Gährfässern kommt das Bier auf die Lagerfässer, die oft ausserordentliche grosse aufrechtstehende Fässer sind.

Für die Obergährung mit Fassgährung wird die Würze ebenfalls erst in einen Bottich, den Sammelbottich oder Stellbottich, gelassen, um hier auf angegebene Weise mit Hefe versetzt gestellt zu werden. Hierauf füllt man sie entweder sofort, oder nachdem die Gährung angefangen, in Fässer und bringt diese in den Gährkeller auf Lager von oben beschriebener Einrichtung. Die Entwickelung der Kohlensäure beginnt bald, es wird dadurch zuerst etwas Würze aus den Fässern verdrängt, dann entsteht eine Schaumdecke, und endlich wird die Entwickelung der Kohlensäure so heftig, dass unausgesetzt Schaum aus den Fässern abfliesst. Kräusen können natürlich nicht auftreten, aber sie bilden sich in dem Troge oder den Untersetzwannen, in denen der Schaum bald zu sogenanntem Hopfenbier oder Hopfenabseihbier vergeht, das von Zeit zu Zeit in besondere kleine Bütten gegeben wird, um später, nachdem es sich geklärt hat, zum Nachfüllen zu dienen. An die Stelle des lockeren, weissen Schaums tritt nach einiger Zeit ein zäherer, gelblicher Schaum, der schon an den Fässern zu einer breiigen Masse zusammengeht, deshalb weniger leicht abfliesst. Es zeigt dies den Anfang des Hefentriebes, der Hefenbildungsperiode an. Trog und Untersetzwannen werden dann geleert, um nun zur Aufnahme der abfliessenden Hefe zu dienen; damit die Hefe vollständig abfliessen kann, werden die Fässer nachgefüllt und während des Hefentriebes voll erhalten. Sobald Hefe nicht mehr ausgestossen wird, ist die Hauptgährung sowie auch die erste Periode der Vergährung beendet, es zeigt sich auf dem Biere ein zarter weisser Schaum; die Fässer werden gereinigt, gerade gelegt und das Bier wird nun weiter behandelt, wie oben beschrieben.

Auf diese Weise wird im Wesentlichen in Böhmen beim Brauen der dortigen, den bayerischen Bieren ähnlichen Biere verfahren, die sich in einem durch Eis gekühlten Lagerbierkeller mehrere Wochen lang halten, und man operirt fast allgemein so beim Brauen der leichten Biere, welche nicht vom Fasse verzapft, sondern nur von Flaschen vertrunken werden. Leichte Biere werden nämlich nur dann geniessbar, wenn sie durch bedeutenden Gehalt an Kohlensäure, wie sie ihn beim Lagern auf Flaschen erhalten, stark moussirend und dadurch erfrischend geworden sind.

In einigen Gegenden wird die Würze zu den leichten Bieren unmittelbar nach dem Anstellen und Ankommen der Gährung an die Consumenten abgegeben, die dann im eigenen Keller die Gährung verlaufen lassen, das Bier, wie man sagt, aufstossen lassen. Nach beendeter Gährung und hinreichender Klärung zieht man das Bier auf Flaschen. Sehr unzweckmässig ist es, die angegohrene Würze sogleich auf Flaschen zu füllen und auf diesen aufstossen zu lassen. Auf dem Boden der Flaschen setzt sich dann natürlich Hefe ab, welche die Nachgährung heftig unterhält, so dass das Bier, nachdem die Flaschen verkorkt sind, in wenigen

Digitized by Google

Tagen äusserst stark moussirend wird. Oeffnet man die Flaschen, so rührt die, in Menge entweichende Kohlensäure den Bodensatz von Hefe auf und man hat ein trübes Getränk, von welchem der letzte Theil der Flasche völlig ungeniessbar ist.

Der unbestrittene Vorzug, den die Obergährung vor der Untergährung hat, besteht darin, dass sie nicht so sehr wie diese an eine niedere Temperatur gebunden ist, dass man sie überall und zu allen Jahreszeiten anwenden kann, und dass man nicht nöthig hat, so grosse Vorräthe von Bier zu halten. Das ganze Quantum des bayerischen untergährigen Bieres, was während des Sommers zum Verbrauche kommt, muss sich anfangs April in dem Lagerbierkeller vorräthig befinden, da 5 bis 6 Monate lang kein Tropfen dieses Bieres gebraut wird. Was für Keller gehören dazu! Welches Kapital steckt in dem Biere! Wie gross ist das Risico des Brauers! In Böhmen wird Jahr aus Jahr ein ein Bier auf Obergährung gebraut, das bei gehöriger Pflege den bayerischen Schenkbieren nicht nachsteht; sollte man sich deshalb nicht lieber allgemeiner solchen Bieren zuwenden? Für leichte Biere, die rasch vertrunken werden, z. B. für die verschiedenen Arten von Weissbier, ist die Obergährung die allein passende Gährung. Dass alle, durch Obergährung erzielte Biere weniger haltbar sind, als untergährige Biere, wenn nicht bedeutender Gehalt an Alkohol und an Extract der Haltbarkeit zu Hülfe kommen, wie bei Porter und Ale, hat sicher seinen Grund in der unvermeidlichen Bildung einer wenn auch geringen Menge an Essigsäure bei der Obergährung, bedingt durch die höhere Temperatur während dieser Gährung. Protëinstoffe, gelöst in Flüssigkeiten welche etwas Essigsäure enthalten, sind äusserst kräftige Essigfermente, und leichte bei hoher Temperatur vergohrene obergährige Weissbiere können unmittelbar zur Fabrication von Bieressig benutzt werden. Es ist indess recht wohl möglich, leichtere obergährige Biere so zu brauen, dass sie sich wochenlang halten, und solche kräftig moussirende Biere sind als gewöhnliches, erfrischendes Getränk vielleicht der Gesundheit zusagender, als die schwereren bayerischen Biere, von denen jene mehr und mehr verdrängt worden sind[1]). Die Würze muss dazu aus gehörig gedarrtem Malz mit aller Sorgfalt bereitet, mit etwas Hopfen gekocht, bei niederer Temperatur durch Oberhefe in Gährung gebracht werden, und das Jungbier darf nicht früher als nach hinreichend verlaufener Nachgährung, also vollkommener Klärung, auf Flaschen gezogen werden.

Wenn man berücksichtigt, dass Hefenzellen oder organisirte Gebilde, aus denen Hefenzellen entstehen können, in der Luft vorhanden sind, so wird es nicht auffallen, dass Würze ohne Zusatz von Hefe in Gährung kommen kann, dass Würze der Selbstgährung fähig ist. Am meisten Neigung zur Selbstgährung haben blasse, wenig oder nicht gekochte und nicht gehopfte Würzen. Aber auch bei diesen ist die Zeit des Eintritts der Gährung sehr verschieden, und wird der regelmässige Verlauf und der gute Erfolg derselben unsicher. Anscheinend geringfügige Umstände sind im Stande dem Processe eine andere Richtung zu geben, anstatt der Alkoholgährung eine Zersetzung anderer Art einzuleiten.

---

[1]) Wer an untergährige Biere gewöhnt ist, wird bei dem obergährigen Bier meistens einen unangenehmen Geschmack finden; es hat daher wohl seinen guten Grund, wenn man mehr und mehr untergähriges Bier vorzieht. F.

Digitized by Google

Die in Belgien sehr berühmten Brüsseler Biere, Lambik, Faro, Mars, werden durch Selbstgährung der Würze erhalten. Man bringt die Würze ohne Zusatz von Hefe, auf Fässer in temperirte Magazine oder Keller, in denen die Gährung bald schon nach einigen Tagen, bald erst nach Monaten eintritt, 8 bis 10 Monate dauert, ja sich bis 20 Monate hinzieht. Die Würze für Lambik, welche 12 bis 15 Proc. zeigt, attenuirt dabei auf 5 bis $2^1/_2$ Proc. Der Geruch nach Hopfen verliert sich ganz. Das Product hat einen feinen, weinartigen Geruch, welchem aber der Geschmack keineswegs entspricht; dieser ist bitter, hart, säuerlich und macht ein Verschneiden des Bieres, Vermischen mit jungem oft auf gewöhnliche Weise gebrautem Biere, ferner mit Zucker, Syrup unerlässlich. Das Mars ist das schwächere Bier; Faro wird gewöhnlich aus Lambik und Mars gemischt.

Die Gährung kann Obergährung oder Untergährung sein. Zur Obergährung wird ein kleiner Antheil der Würze mit der Hefe vorgestellt und dieser, wenn die Gährung eingetreten ist, der übrigen Würze zugegeben. Auf 100 Pfd. Würze sind 4 bis 8 Loth breiige Hefe erforderlich, und zweckmässig setzt man beim Anstellen etwas Malzmehl zu. Nach 18 bis 24 Stunden wird die Schaumdecke, der sogenannte Hopfenbierschaum, von der Oberfläche der gährenden Würze abgenommen, die Flüssigkeit aufgerührt und spundvoll in Fässer gefüllt, in denen der Hefenausstoss erfolgt. Man füllt mit ähnlichem Biere auf und rollt die Fässer wiederholt, um die am Boden liegende Hefe damit zu vermischen, was die Verjährung und Klärung fördert. Hört das Ausgestossenwerden von Hefe auf, so reinigt man die Spundöffnung der Fässer und verspundet diese.

Die Untergährung liefert auch hier ein besseres Resultat, sie ist indess nur ausführbar, wo die Temperatur nicht über 7° bis 10°C. beträgt. Die Untergährung wird im Bottiche beendet und das Jungbier von der ausgeschiedenen Hefe auf Fässer gezogen. Die Vergährung ist vollständiger als bei der Obergährung und verläuft dann regelmässig. 24 Stunden nach dem Zeitpunkte des Eintritts der Gährung nimmt man den Schaum ab, rührt die Flüssigkeit auf und füllt sie spundvoll in Fässer, auf dem dann das Jungbier wie angegeben, weiter behandelt wird. Die Selbstgährung ist mehr eine Art Untergährung als Obergährung, indem sich die ausgebildete Hefe meistens am Boden ablagert. Das durch Selbstgährung erzeugte Bier hat einen säuerlichen Geschmack, ähnlich den durch Selbstgährung bereiteten belgischen Bieren.

Am besten eignet sich der Getreidestein zur Bereitung von Porter und ähnlichen nicht feinen Bieren. Sollen die daraus erzielten Biere wohlschmeckend und haltbar sein, so muss bei der Darstellung derselben die grösste Reinlichkeit beobachtet werden; die Spundöffnungen müssen sorgfältig von der Hefe gereinigt, die Fässer fortwährend nachgefüllt werden.

In welchem Verhältnisse Gewicht und Volumen des Bieres zu dem Gewicht und Volumen der Würze stehen, darüber liegen verschiedene Angaben vor. Bei einem Versuche von Steinheil verloren 4682,4 Pfund Würze zu bayrischem Biere, gestellt mit 36 Pfund Hefe, durch die Hauptgährung, welche $6^1/_2$ Tag dauerte, 123,6 Pfund. Es wurden dann von der Oberfläche 4,6 Pfund Hefe abgenommen und es fanden sich im Bottiche am Boden 51 Pfd. Hefe, so dass also 4539 Pfd. Jungbier in die Lagerfässer kamen. Dies beträgt 96,7 Proc. der Würze.

Digitized by Google

stellt also den Gewichtsverlust bei der Hauptgährung zu 3,4 Proc. heraus. Dazu kommt nun noch der Verlust bei der Nachgährung u. s. w. Nach Balling liefern 106 Pfd. Würze 100 Pfd. untergähriges Bier, das ist 94,15 Proc., beträgt also der Gewichtsverlust, durch entwichene Kohlensäure, durch ausgeschiedene Hefe und das davon zurückgehaltene Bier verursacht, 5,85 Proc. Bei obergährigem Biere ist der Verlust um 1 bis 2 Proc. grösser, weil die bei der Obergährung ausgestossene Hefe ebenfalls Bier mit wegführt.

Auf die Volumenveränderung, welche die Würze bei der Gährung erleidet, hat die entweichende Kohlensäure wenig Einfluss; die dadurch verursachte Volumenveränderung beträgt nämlich $^1/_4$ Proc. Grösser ist die Volumenveränderung durch die ausgeschiedene Hefe und das davon zurückgehaltene Bier. Von 100 Pfd. trinkbarem Biere zu 4 Proc. Alkoholgehalt entstehen 3,68 Pfd. dickbreiige Hefe (ohne das Hefenabseihbier bei der Fassgährung), was auf 100 Vol. Bier 3 Vol. Hefe ausmacht. Mit dem durch die Kohlensäure veranlassten Verluste beträgt also die Volumenverminderung $3^1/_4$ Proc. und durch das Hefenabseihbier steigert sich bei der Fassgährung der Verlust auf ungefähr 5 Procent.

Was die Ausbeute an Extract aus dem Malze betrifft, das heisst, die Menge und Concentration der Würze aus einem bestimmten Gewichte Malz, so ist diese natürlich zunächst abhängig von der Beschaffenheit des Malzes, das heisst, von dem Gehalte an extractgebender Substanz, dann aber auch abhängig von der mehr oder weniger zweckmässigen Ausführung der Operationen des Schrotens, des Meischens, des Aussüssens der Trebern. Nimmt man den durchschnittlichen Gehalt an extractgebender Substanz im Darrmalze zu 60 Proc., so können, der Rechnung nach, 100 Pfd. Malz 500 Pfd. Würze von 12 Proc. geben. Diese Menge wird indess nicht erhalten, theils weil stets etwas Würze in den Trebern zurückbleibt, theils weil sich in den Trebern immer noch Körnchen finden, welche durch Jod gebläuet werden, also Stärkmehl enthalten. Balling giebt an, dass jedes Pfund Extract in 100 Pfd. Würze 1,92 Pfd. Darrmalz erfordere, was einer Ausbeute von noch nicht völlig 52 Proc. aus dem Malze entspricht.

Was die Darstellung von Bier aus Bierstein betrifft (siehe Artikel Bierstein), so hat man dazu nur nöthig, den Bierstein in möglichst weichem Wasser zu einer Würze von bestimmter, durch das Saccharometer zu erkennenden Concentration zu lösen und diese durch Hefe in Gährung zu bringen, wenn der Bierstein nicht selbst schon hefehaltig ist. 13 Pfd. Bierstein für bayerisches Bier und 87 Pfd. Wasser geben eine Lösung, wie sie der Würze für bayerische Biere entspricht.

Wird hefehaltiger Bierstein verarbeitet, so tritt, wenn man denselben in Wasser von 20° bis 22° C. gelöst hat, die Selbstgährung der Würze nach etwa 24 Stunden ein. *O.*

Bier, Untersuchung desselben. Eine Untersuchung des Bieres kann entweder die Bestimmung der Menge und Beschaffenheit der wesentlichen oder erlaubten Bestandtheile desselben bezwecken, oder sie kann die Ermittelung fremdartiger, unerlaubter Stoffe, welche durch fehlerhafte Bereitung oder absichtliche Zumischung hineingekommen sind, zum Zwecke haben. Die erste Art der Untersuchung ist besonders für diejenigen Länder von Wichtigkeit, wo die Schüttung, d. h.

das Verhältniss des Malzes zum Biere, gesetzlich vorgeschrieben ist, wie in Bayern, wo vom bayerischen Scheffel Malz 6 Eimer Lagerbier (Sommerbier) und 7 Eimer Schenkbier (Winterbier) gebraut werden sollen. Bayerische Chemiker sind es daher vorzugsweise, denen wir Untersuchungen dieser Art und Methoden dieser Untersuchung verdanken, so Fuchs, Kaiser, Schafhäutl, Steinheil, Zierl, dann aber ist auch Balling zu nennen, welcher dem Gegenstande ganz besondere Aufmerksamkeit und Sorgfalt gewidmet hat.

Der chemischen Untersuchung muss die Prüfung durch die Sinne vorangehen, da mehrere Bestandtheile des Bieres nur durch diese nachgewiesen und annähernd ihrer Menge nach bestimmt werden können. Das Bier muss vollkommen klar sein; trübe Beschaffenheit deutet an, dass es entweder nicht gehörig vergohren ist, oder dass die Bildung von Essigsäure beginnt. Die mehr oder weniger dunkle Farbe des Bieres entscheidet über den Grad der Darrung, welche das Malz erlitten, oder doch über die Menge des Darrmalzfarbstoffs, auch wohl über die Art und Dauer des Würzekochens. Der Schaum, welcher sich beim Einschenken des Bieres zeigt, ist nach der Art des Bieres, nach dem Alter desselben und je nachdem es auf Fässern oder auf Flaschen gelagert hat, verschieden. Bei bayerischen Lagerbieren, welche sich im höchsten Grade der Güte befinden, ist er rein weiss, milchicht; er besteht nämlich aus sehr kleinen Bläschen, die sich lange halten. Junges Bier, das einige Zeit auf Flaschen gelegen hat, giebt einen gelben hefigen Schaum. Bei altem stark vergohrenem Biere ist der Schaum locker, grossblasig, und fällt um so leichter zusammen, je weniger Malzextract darin enthalten ist. Der Schaum des Porters ist braun. Leichte Flaschenbiere, namentlich Weissbiere, moussiren sehr stark. Bier, welches wenig Kohlensäure enthält, wird matt und schal genannt, hat, wie man sagt, wenig Trieb. Der Geruch des Bieres ist ein sehr gemischter, indem er von dem Hopfenaroma, Darrmalzaroma, dem Weingeiste und der Kohlensäure, auch wohl vom Pech der Fässer herrührt. Die Feinheit des Darrmalzaromas, die Güte des Hopfens lassen sich daran erkennen. Ein Zusatz von Kochsalz zu dem Biere und gelindes Erwärmen machen den Geruch des Hopfens stärker hervortretend. Der Geschmack des Bieres belehrt, ob das Bier substantiös ist; man fühlt nämlich auf der Zunge die Consistenz, den Körper des Bieres, und kann dadurch annähernd die Menge des Malzextracts bestimmen. Er belehrt ferner, ob das Bier viel oder wenig, besseren oder schlechteren Hopfen erhalten, ob es auf gepichten Fässern gelegen, ob ein gutes Verhältniss zwischen Extractgehalt und Alkoholgehalt stattfindet, ob es jung, hart, schal oder sauer ist. Junges Bier schmeckt noch stark nach Würze.

Die Bestandtheile des Bieres, welche gewöhnlich allein genau quantitativ bestimmt werden, sind: das Malzextract und der Alkohol, woraus sich dann auch die Menge des Wassers ergiebt. Die Kohlensäure kommt immer nur in verhältnissmässig geringer Menge vor (0,1 bis 0,5 Proc.); bei dem Oeffnen der Flaschen, Umfüllen des Bieres und Abwägen für die Untersuchung, entweicht ein so beträchtlicher Theil dieser geringen Menge und es kann auf den grösseren oder geringeren Gehalt des Bieres an Kohlensäure aus dem stärkeren oder schwächeren Moussiren so leicht und sicher geschlossen werden, dass man eine quantitative Bestimmung derselben gewöhnlich unterlässt.

Digitized by Google

lass man nur anführt, ob das Bier sehr stark, stark, mässig stark, chwach moussirt.

Soll indess der Gehalt an Kohlensäure genauer quantitativ rmittelt werden, so stehen dazu die folgenden Wege offen. Man vägt eine beliebige Menge des Bieres in einer Digerirflasche oder in inem kleinen Kolben ab, verschliesst diese mit einem Korke, worin ine Chlorcalciumröhre befestigt ist, bringt die Flasche auf der Wage jenau ins Gleichgewicht und erwärmt sie dann, unter öfterem Bewegen, anfangs gelinde, zuletzt etwas stärker, bis das Schäumen des Bieres öllig aufgehört hat. Das Kohlensäuregas entweicht, der Alkoholdampf md Wasserdampf werden von dem Chlorcalcium zurückgehalten. Der Gewichtsverlust, welchen der Apparat nach vollständigem Erkalten eigt, entspricht dem Gewichte der Kohlensäure. Sind z. B. 200 Grm. Bier in die Flasche gegeben worden und beträgt der Gewichtsverlust les Apparats 0,3 Grm., so ist der Gehalt des Bieres an Kohlensäure),15 Proc. oder 1,5 pro mille. — Nach Fuchs wiegt man zur Bestimmung der Kohlensäure 1000 Thle. Bier ab, schüttet 330 Thle. Kochsalz ein und bestimmt den Gewichtsverlust der beim Auflösen des Salzes stattfindet (s. unten Hallymetrische Bierprobe S. 1089).

Zur Ermittelung des Gehalts an Malzextract kann man eine gewogene Menge des Bieres in einem tarirten Porcellanschälchen in gelinder Wärme eindampfen, den Rückstand sorgfältig austrocknen md wägen. Indess ist das vollständige Austocknen, was im Luftbade bei 100⁰ bis 110⁰C. geschehen muss, eine nicht leichte Sache. Weit bequemer bestimmt man daher, nach Zenneck's Vorschlage, den Extractgehalt des Bieres durch das specifische Gewicht oder durch das Saccharometer, nachdem man den Alkohol aus dem Biere entfernt hat. Man wägt eine nicht zu kleine Menge des Bieres, 200 bis 500 Grm., n einem kleinen Kessel oder Kolben ab und kocht ungefähr bis auf lie Hälfte ein, wonach der Alkohol vollständig verflüchtigt ist. Zu der eingekochten Flüssigkeit giebt man soviel Wasser, dass das Gewicht lerselben wieder genau auf das angewandte Gewicht des Bieres gebracht wird. Man hat nun ein dem angewandten Gewichte des Bieres gleiches Gewicht alkoholfreier Flüssigkeit, also gleichsam eine Bierwürze, in welcher der Procentgehalt an Malzextract, nachdem dieselbe auf die erforderliche Temperatur abgekühlt ist, leicht ermittelt werden kann, entweder direct durch das Saccharometer, oder indirect durch Bestimmung des specifischen Gewichtes und einer Tabelle, welche über lie Beziehungen zwischen specifischem Gewicht und Procentgehalt an Zucker (also Saccharometergrade) belehrt. Eine solche ausführliche Tabelle ist unten S. 1081 mitgetheilt. Angenommen, man habe 500 Grm. Bier eingekocht — wobei natürlich Verlust durch Verspritzen sorgfältig vermieden wurde — man habe dann das eingekochte Bier wieder auf 500 Grm. gebracht und das Saccharometer habe in dieser Flüssigkeit bei 17⁰,5 C. (14⁰ R.) 5 Proc. gezeigt, so enthält das Bier 5 Proc. Malzextract. Oder das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit sei zu 1,0200 gefunden worden, so ersieht man aus der angeführten Tabelle den Gehalt an Malzextract ebenfalls zu 5 Proc. Ein für die Bieruntersuchung dienendes Saccharometer muss mit grosser Genauigkeit angefertigt sein, man muss mit Sicherheit noch 0,1 Proc. ablesen können, aber seine Scala braucht nur bis zu etwa 15 bis 20 Proc. zu reichen. Es wird sich später zeigen, dass die Bestimmung des Ge-

Digitized by Google

halts an Malzextract im Biere sich mit der Bestimmung des Alkoholgehalts verbinden lässt.

Eine nähere Untersuchung des Malzextracts ist nur selten erforderlich. Die Hauptbestandtheile desselben, Stärkegummi und Stärkezucker, lassen sich durch mässig starken Weingeist von einander trennen. Man weicht dazu das durch Eindampfen und Austrocknen erhaltene Extract einer gewogenen Menge von Bier (siehe oben) mit Wasser zu einem dünnen Syrup auf, oder man verdampft eine gewogene Menge des ungekochten oder gekochten Bieres zur Consistenz eines dünnen Syrups, und setzt nach und nach starken Weingeist zu, so lange Trübung, das ist Ausscheidung von Gummi, erfolgt. Die klare, braune Zuckerlösung lässt sich leicht von dem zähen Gummi abgiessen, und letzteres kann durch wiederholtes Aufweichen in wenig Wasser und Abscheiden mittelst Weingeist von dem Zucker vollständig befreit werden. Das in dem Schälchen getrocknete Gummi und der, nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung zurückbleibende Zucker können beide gewogen werden.

Erhitzt man eine gewogene Menge Malzextract oder, was dasselbe ist, das Extract von einer gewogenen Menge Bier bis zum Verkohlen und äschert man die Kohle im Platintiegel ein, so erfährt man den Gehalt an anorganischen Bestandtheilen. Diese sind namentlich phosphorsaure Magnesia und phosphorsaurer Kalk aus den Getreidesamen durch die Säure des Malzauszugs in Auflösung gehalten. Auch phosphorsaures Alkali ist vorhanden, aber ein grosser Theil desselben wird beim Einweichen der Gerste für das Malzen ausgezogen. Wurde der Würze Kochsalz zugesetzt, wie es hier und da geschieht, so findet sich dies natürlich ebenfalls in der Asche des Malzextracts, aber ein Theil des Chlors kann als Salzsäure durch das saure Phosphorsäure-Salz beim Einäschern ausgetrieben werden.

Die Bestimmung des Alkoholgehalts des Bieres hat in Laboratorien und in geübten Händen keine Schwierigkeit. Man unterwirft eine gewogene, nicht zu kleine Menge des Bieres, etwa 500 bis 1000 Grm. der Destillation aus einer Retorte, welche mit einem Kühlapparate in Verbindung steht, fängt das Destillat in einer tarirten Flasche auf, wägt es und ermittelt nun bei 15°,6 C. (12°,44 R.) das specifische Gewicht desselben durch Wägung, wobei man das specifische Gewicht des Wassers von gleicher Temperatur = 1,0000 setzt, oder man ermittelt den Alkoholgehalt mit Hülfe eines ganz genauen und empfindlichen Alkoholometers. Aus der nebenstehenden Tabelle (S. 1075) erfährt man dann die Gewichtsprocente Alkohol, welche dem gefundenen specifischen Gewichte des Destillats oder den abgelesenen Volumprocenten (des Alkoholometers) entsprechen, woraus man dann die Gesammtmenge des Alkohols im Destillate in Grammen berechnet. Die so gefundenen Gramme Alkohol stammen natürlich aus dem angewandten Gewichte Bier her.

Angenommen, es hätten 1000 Grm. Bier 329,65 Grm. Destillat von 0,9821 specif. Gewicht gegeben (bei 15°,6 C.), so enthält das Destillat nach der Tabelle 11,33 Gewichtsprocente Alkohol. In 329,65 Grm. Destillat sind hiernach 37,35 Grm. Alkohol enthalten (100:11,33 = 329,65 : x). Diese 37,35 Grm. Alkohol stammen aus 1000 Grm. Bier; der Alkoholgehalt des Bieres ist 3,73 Proc. Die Rechnung wird ganz vermieden, wenn man das Destillat bis zum Gewichte des Bieres verdünnt. Das specif. Gewicht ergiebt dann unmittel-

Digitized by Google

Specifisches Gewicht. bei 15°,6 C.	Volumen-procente.	Gewichts-procente.	Specifisches Gewicht. bei 15°,6 C.	Volumen-procente.	Gewichts-procente.
0,9985	1	0,80	0,9854	11	8,87
0,9977	1,5	1,20	0,9849	11,5	9,28
0,9970	2	1,60	0,9843	12	9,69
0,9963	2,5	2,00	0,9838	12,5	10,10
0,9956	3	2,40	0,9832	13	10,51
0,9949	3,5	2,80	0,9827	13,5	10,92
0,9942	4	3,20	0,9821	14	11,33
0,9935	4,5	3,60	0,9816	14,5	11,74
0,9928	5	4,00	0,9811	15	12,15
0,9921	5,5	4,40	0,9806	15,5	12,56
0,9915	6	4,81	0,9800	16	13,00
0,9909	6,5	5,21	0,9795	16,5	13,40
0,9902	7,	5,62	0,9790	17	13,80
0,9896	7,5	6,02	0,9785	17,5	14,22
0,9890	8,	5,43	0,9780	18	14,63
0,9884	8,5	6,83	0,9775	18,5	15,04
0,9878	9,	7,24	0,9770	19	15,46
0,9872	9,5	7,64	0,9765	19,5	15,87
0,9866	10,	8,05	0,9760	20	16,28
0,9860	10,5	8,46	0,9755	20,5	16,69

bar durch die Tabelle den Alkoholgehalt des Bieres. In unserm Falle würde das verdünnte Destillat das specif. Gewicht 0,9932 gezeigt haben, entsprechend 3,73 Proc. Alkohol. Eine ausführlichere Tabelle für solche verdünnte alkoholische Flüssigkeiten folgt (S. 1077).

Oder, das Alkoholometer (von Tralles) habe in dem Destillate 14 Proc. gezeigt, so ergiebt die Tabelle, dass 14 Volumprocente 11,33 Gewichtsprocenten entsprechen. Die weitere Rechnung ist dann wie angegeben. Bei der Benutzung des Alkoholometers ist die Verdünnung des Destillats bis zum Gewichte des Bieres nicht zu empfehlen, ausser wenn das Instrument für so schwache alkoholische Flüssigkeiten, wie sie dadurch resultiren, besonders angefertigt wäre.

Wenn die bei der Untersuchung gefundenen specifischen Gewichte oder Grade des Alkoholometers nicht in der Tabelle stehen, sondern zwischen Zahlen der Tabelle liegen, so berechnet man natürlich in bekannter Weise den Alkoholgehalt aus der Differenz der gefundenen Zahlen und den in der Tabelle stehenden Zahlen.

Wird die Destillation des Bieres mit erforderlicher Sorgfalt ausgeführt, und wird das specifische Gewicht des Destillats, resp. dessen Alkoholgehalt, mit Genauigkeit ermittelt, so ist das Resultat ein völlig richtiges. Der gefährliche Zeitpunkt bei der Destillation ist, wenn das Bier anfangen will zu kochen. Es bildet sich dann in Folge des Entweichens der Kohlensäure und der Ausscheidung stickstoffhaltiger Substanzen ein starker, consistenter, kleinblasiger Schaum, der jedenfalls in die Kühlröhre übersteigt, wenn man nicht sofort durch Wegnehmen der Kohlen und Oeffnen der Thür des Ofens die Hitze mässigt. Nach einigen Augenblicken verschwindet dann dieser kleinblasige Schaum, die stickstoffhaltigen Substanzen legen sich in zähen Fäden an die Glaswand der Retorte, das Bier kocht ruhig fort, der Schaum ist grossblasig und sinkt leicht zusammen. Man nehme die Retorte geräumig,

lege sie mit aufwärts gerichtetem Halse über die Feuerung und wärme sehr langsam an.

Der Rückstand in der Retorte, das gekochte Bier, kann natürlich nun zur Bestimmung des Extractgehalts des Bieres benutzt werden. Man verdünnt denselben, nach hinreichender Abkühlung, bis zum angewandten Gewichte des Bieres mit Wasser und ermittelt den Extractgehalt der Flüssigkeit durch das Saccharometer oder durch das specifische Gewicht. Man nennt das Verfahren, den Alkoholgehalt des Bieres durch Destillation und den Extractgehalt des Bieres aus dem Rückstande von der Destillation in angegebener Weise zu bestimmen, das Destillations-Verfahren, die Destillations-Methode oder Destillations-Bierprobe, auch das saccharometrische Verfahren.

Der Alkoholgehalt des Bieres lässt sich für die meisten Fälle genau genug aus der Verschiedenheit der specifischen Gewichte des ungekochten und des gekochten Bieres berechnen. Man kann nämlich sagen: das specifische Gewicht des Bieres ist vor dem Kochen um denselben Betrag geringer als nach dem Kochen, um welchen das specifische Gewicht eines Weingeistes von gleichem Alkoholgehalte mit dem Biere geringer ist als das des Wassers. Oder man kann noch richtiger sagen: das specifische Gewicht des ungekochten Bieres ist in demselben Verhältnisse geringer, in welchem das specifische Gewicht eines Weingeistes von gleichem Alkoholgehalte mit dem Biere geringer ist als das des Wassers.

Um auf diese Weise, nach dem sogenannten specifischen Verfahren, der specifischen Bierprobe, den Alkoholgehalt des Bieres zu ermitteln, entfernt man die Kohlensäure aus dem Biere durch Schütteln in einer geräumigen Flasche, auch wohl durch sehr gelindes Erwärmen, und bestimmt dann das specifische Gewicht desselben mit grösster Genauigkeit bei 17°,5 C. (14° R.) Hierauf kocht man das Bier, wie oben angegeben, bis zur Verflüchtigung des Alkohols, verdünnt den Rückstand mit Wasser genau zum angewandten Gewichte des Bieres, filtrirt, wenn nöthig, in einem bedeckten Trichter, und ermittelt nun das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit ebenfalls genau bei 17°,5 C., wodurch man zugleich den Gehalt an Malzextract erfährt. Aus den specifischen Gewichten berechnet man dann den Alkoholgehalt, wie es das folgende Beispiel zeigt.

Angenommen, das specifische Gewicht des entkohlensäuerten Bieres sei gefunden worden zu 1,0250; nach dem Einkochen und Verdünnen mit Wasser bis zum ursprünglichen Gewichte habe sich das specifische Gewicht 1,0320 ergeben. Das Verhaltniss der specifischen Gewichte ist also 1,0320 : 1,0250. In diesem Verhältnisse ist ein Weingeist von gleichem Alkoholgehalte mit dem Biere leichter als Wasser; er wird also ein specif. Gewicht von 0,9932 haben (1,0320 : 1,0250 = 1,0000 : 0,9932). Empirische Regel: man dividirt das specifische Gewicht des ungekochten Bieres durch das specifische Gewicht des gekochten Bieres.

Einem specifischen Gewichte von 0,9932 entspricht aber ein Alkoholgehalt von 3,8 Gewichtsprocent, nach der folgenden Tabelle, welche die für vorliegenden Zweck erweiterte aber abgekürzte Tabelle von S. 1075 ist [1]).

[1]) Es ist ohne bemerkenswerthen Einfluss auf das Resultat, dass die Tabelle

Volum procente.	Gewichts-procente.	Specifisches Gewicht.	Volum-procente.	Gewichts-procente.	Specifisches Gewicht.
1	0,80	0,99850	4,6	3,68	0,99336
1,1	0,88	0,99835	4,7	3,76	0,99322
1,2	0,96	0,99820	4,8	3,84	0,99308
1,3	1,04	0,99805	4,9	3,92	0,99294
1,4	1,12	0,99790	5,0	4,00	0,99280
1,5	1,20	0,99775	5,1	4,08	0,99267
1,6	1,28	0,99760	5,2	4,16	0,99254
1,7	1,36	0,99745	5,3	4,24	0,99241
1,8	1,44	0,99730	5,4	4,32	0,99228
1,9	1,52	0,99715	5,5	4,40	0,99215
2,0	1,60	0,99700	5,6	4,48	0,99202
2,1	1,68	0,99686	5,7	4,56	0,99189
2,2	1,76	0,99672	5,8	4,64	0,99176
2,3	1,84	0,99658	5,9	4,72	0,99163
2,4	1,92	0,99644	6,0	4,81	0,99150
2,5	2,00	0,99630	6,1	4,89	0,99137
2,6	2,08	0,99616	6,2	4,97	0,99124
2,7	2,16	0,99602	6,3	5,05	0,99111
2,8	2,24	0,99588	6,4	5,13	0,99098
2,9	2,32	0,99574	6,5	5,21	0,99085
3,0	2,40	0,99560	6,6	5,30	0,99072
3,1	2,48	0,99546	6,7	5,38	0,99059
3,2	2,56	0,99532	6,8	5,46	0,99046
3,3	2,64	0,99518	6,9	5,54	0,99033
3,4	2,72	0,99504	7,0	5,62	0,99020
3,5	2,80	0,99490	7,1	5,70	0,99008
3,6	2,88	0,99476	7,2	5,78	0,98996
3,7	2,96	0,99462	7,3	5,86	0,98984
3,8	3,04	0,99448	7,4	5,94	0,98972
3,9	3,12	0,99434	7,5	6,02	0,98960
4,0	3,30	0,99420	7,6	6,11	0,98949
4,1	3,28	0,99406	7,7	6,19	0,98936
4,2	3,36	0,99392	7,8	6,27	0,98924
4,3	3,44	0,99378	7,9	6,35	0,98912
4,4	3,52	0,99364	8,0	6,43	0,98900
4,5	3,60	0,99350			

Aus dem specifischen Gewichte 1,0320 des gekochten Bieres ergiebt sich der Gehalt an Malzextract zu nahe 8 Proc. (siehe die Tabelle S. 1083).

Wenn man den Alkoholgehalt aus dem Unterschiede, der Differenz, des ungekochten und des gekochten Bieres berechnen will, so ist die Rechnung wie folgt: der Unterschied ist hier 0,0070, nämlich 1,0320 — 1,0250. Diese Zahl von 1,0000, dem specifischen Gewichte des Wassers, abgezogen, giebt 0,9930. Das specifische Gewicht 0,9930 entspricht nach der Tabelle einem Alkoholgehalte von 3,9 Gewichtsprocenten. Während sich also aus dem Verhältnisse der specifischen Gewichte

für 15°,6 C. gilt, während die specifischen Gewichte des ungekochten und gekochten Bieres bei 17°,5 C. ermittelt wurden. Es handelt sich hier nur um das Verhältniss der specifischen Gewichte, und dieses wird nicht wesentlich verschieden, mögen dieselben bei 17°,5 C. oder 15°,6 C. bestimmt sein. Die erstere Temperatur ist gewählt, weil das Saccharometer für diese Temperatur graduirt und die Tabellen über den Procentgehalt der Zuckerlösungen für diese Temperatur berechnet sind.

Digitized by Google

der Alkoholgehalt des Bieres zu 3,8 berechnet, berechnet er sich aus dem Unterschiede zu 3,9 Proc.

Die specifische Bierprobe giebt, wie leicht einzusehen, um so genauere Resultate, je weniger die Zusammensetzung des Bieres von der Zusammensetzung eines gleich starken Weingeistes abweicht, das heisst je weniger substanziös und zugleich alkoholhaltig das Bier ist. Für Biere von der Art der bayerischen Biere reicht sie vollkommen aus, für extractreichere und stärkere nicht, wenn der Unterschied des specifischen Gewichts als Grundlage der Berechnung dient. Mulder hat diese Methode zur Bestimmung des Alkoholgehalts der Weine mit dem besten Erfolge benutzt und hierfür ist sie, aus angegebenem Grunde, besonders geeignet.

Ist auf angegebene Weise die Differenz der specifischen Gewichte des ungekochten und gekochten Bieres gefunden und der Alkoholgehalt des Bieres, in Gewichtsprocenten, durch Destillation genau ermittelt, so lässt sich, indem man den Alkolgehalt durch die Differenz dividirt, die Zahl, der Factor, finden, mit welcher man die Differenz zu multipliciren hat, um den Alkoholgehalt des Bieres völlig genau zu erfahren.

Angenommen, die Destillationsprobe habe den Alkoholgehalt des fraglichen Bieres zu 3,8 Proc. ergeben, so ist dieser Factor $\frac{3,8}{7} =$ 0,543, wenn man die specifischen Gewichte des Wassers und des Bieres als ganze Zahlen setzt. Das specifische Gewicht des gekochten Bieres war nämlich 1032, das des ungekochten Bieres 1025, die Differenz ist also $1032 - 1025 = 7$. Der Factor (Alkoholfactor) ist aber keine für alle Biere constante Zahl, sondern er variirt nach dem Extractgehalte der Würze, aus der das Bier bereitet wurde. Balling hat durch Versuche die Factoren für die verschiedene Concentration der Würze berechnet und zugleich den Weg gezeigt, auf welchem sich dieselben durch Rechnung finden lassen, da bei der Untersuchung eines Bieres gewöhnlich der Extractgehalt seiner Würze nicht gekannt ist. Er nennt die in angegebener Weise vervollkommnete specifische Methode der Ermittelung des Alkoholgehalts des Bieres aus der Differenz des ungekochten und gekochten Bieres die saccharometrische Bierprobe. Sie soll in dem Folgenden, so kurz als es geschehen kann, erläutert werden [1]).

Der Malzextract der Bierwürze, in Gewichtsprocenten (Sacchometergraden) ausgedrückt, bei 17°,5 C. durch ein genaues Saccharometer oder aus dem specifischen Gewichte und der öfter erwähnten Tabelle ermittelt, wird mit p bezeichnet.

Die Saccharometeranzeige in dem ungekochten, durch Schütteln entkohlensäuerten Biere wird mit m bezeichnet. Die scheinbare Attenuation, die Verminderung der Saccharometeranzeige der Würze durch die Gährung, ist hiernach $p - m$.

Der Alkoholfactor für die scheinbare Attenuation wird a genannt. Der Alkoholgehalt A des Bieres ist daher $= (p - m)\,a$. Dieser Alkoholfactor ist von Balling für Würze von verschiedenem Gehalte ermittelt; die Ermittelungen finden sich in der S. 1081 gegebenen Tabelle.

---

[1]) Vergl. Balling's Gährungschemie, auch Otto's Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe.

Digitized by Google

Der Extractgehalt des Bieres in Procenten oder Saccharometergraden ausgedrückt, und ermittelt in dem gekochten Bier durch das specifische Gewicht oder das Saccharometer, wird n genannt.

Die wirkliche Attenuation, der Unterschied der Saccharometeranzeige in der Würze und in dem gekochten Biere, ist daher: $p - n$.

Der Alkoholfactor für die wirkliche Attenuation wird mit b bezeichnet; er ist $\frac{A}{p - m}$ und ist von Balling für Würze von verschiedener Concentration berechnet (siehe Tabelle S. 1081). Der Alkoholgehalt A, des Bieres, ist daher $= (p - n)\, b$.

Wenn man von der scheinbaren Attenuation des Bieres $= p - m$ die wirkliche Attenuation $= p - n$ abzieht, so erhält man die Attenuations-Differenz, welche mit d bezeichnet wird:

$$d = (p - m) - (p - n) \text{ oder } d = n - m.$$

Der Alkoholfactor für die Attenuations-Differenz wird mit c bezeichnet, er ist $\frac{A}{(n - m)}$; daher der Alkoholgehalt:

$$A = (n - m)\, c.$$

Dieser Factor wechselt für die Fälle, wie sie beim Biere vorkommen, nur von 2,2096 bis 2,2902 (siehe Tabelle S. 1081), und kann im Mittel zu 2,240 angenommen werden. Mit Hülfe dieses Factors lässt sich aus der Attenuations-Differenz eines Bieres, auch wenn der Malzextractgehalt der Würze woraus das Bier gewonnen, noch nicht bekannt ist, dessen Alkoholgehalt annäherungsweise bestimmen.

Der Quotient aus der Division der scheinbaren Attenuation durch die wirkliche Attenuation, der Attenuations-Quotient, wird mit q bezeichnet. Also $q = \frac{p - m}{p - n}$. Für die ursprüngliche Concentration der Würze von 6 bis 38 Proc. Extractgehalt wechselt der Quotient von 1,226 bis 1,250 (siehe S. 1081).

Mit Hülfe des Attenuations-Quotienten lässt sich die ursprüngliche Concentration p der Würze finden, woraus das Bier erzeugt wurde. Aus der Formel für diesen Quotienten:

$$q = \frac{p - m}{p - n}$$

ergiebt sich nämlich:

$$p = \frac{nq - m}{q - 1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(I).}$$

Der Werth von p lässt sich auch noch durch eine andere Formel ausdrücken, welche in ihrer Anwendung noch bequemer ist, nämlich:

$$p = \frac{n - m}{q - 1} + n. \quad . \quad . \quad \text{(II).}$$

Da der Werth von q durch den Werth von p bedingt wird, p aber eben gesucht werden soll, also unbekannt ist, so muss man zuerst annäherungsweise p bestimmen. Dies kann mit Hülfe der Gleichung für die Bestimmung des Alkoholgehalts A im Biere aus der ermittelten Attenuations-Differenz geschehen:

$$A = (n - m)\, c.$$

Digitized by Google

Nimmt man für den Alkoholfactor c den mittleren Werth 2,24 (siehe oben) und verdoppelt man den so annäherungsweise ermittelten Alkoholgehalt, so erhält man die Menge Malzextract der Würze, woraus jener Alkohol, mit der entwickelten Kohlensäure und mit der ausgeschiedenen Hefe, entstanden ist [1]), und addirt man dazu das noch im Biere befindliche Malzextract, so erfährt man annähernd den Malzextractgehalt der Würze in Procenten (M.).

Ist diese annäherungsweise Bestimmung von p gemacht worden, so findet man in der nebenstehenden Tabelle den, diesem Extractgehalte zukommenden Attenuations-Quotienten q, wobei man die Decimalen unter 0,5 vernachlässigt, über 0,5 für ein Ganzes rechnet, und diesen wahren Werth für q bringt man dann in eine von den beiden oben aufgestellten Gleichungen:

$$p = \frac{nq - m}{q - 1} \quad \text{(I)} \quad \text{oder } p = \frac{n - m}{q - 1} + n \quad \text{(II)}.$$

Ist auf diese Weise nun die ursprüngliche Concentration der Würze p, der ursprüngliche Extractgehalt berechnet, so findet man den Procentgehalt des Bieres an Alkohol aus der Gleichung für die wirkliche Attenuation:

$$A = (p - n)\, b,$$

wobei der Alkoholfactor b aus der Tabelle S. 1081, dem Malzextractgehalte nach, ausgewählt wird.

Hat man nun den Gehalt an Extract und Alkoholgehalt gefunden, so ergiebt sich der Gehalt an Wasser von selbst.

Man kann auch zur vorläufigen Berechnung des Werthes von p in den fraglichen Formeln $q = 1{,}232$ setzen, entsprechend einer ursprünglichen Concentration der Würze von 12 Proc. Für den so annähernd gefundenen Werth von p nimmt man dann aus der Tabelle die dazu gehörige Zahl in die Formeln, u. s. w.

Es folgen nun zunächst die oft erwähnte Tabelle von Balling für die Alkoholfactoren und Attenuations-Quotienten sowie die Tabelle, welche die, den verschiedenen specifischen Gewichten der Würze entsprechenden Saccharometer-Anzeigen giebt.

---

[1]) Nach Balling liefern 100 Gewichtstheile Malzextract bei der Gährung:

48,391 Gewichtstheile Alkohol
46,286 „ Kohlensäure
5,323 „ trockene Hefe.

Die Menge der Kohlensäure beträgt hiernach 0,9565, die Menge der Hefe 0,110 von der Menge des gebildeten Alkohols.

Ursprüngliche Concentration der Würze in Saccharometer-Procenten.	Alkoholfactoren für die scheinbare Attenuation.	Alkoholfactoren für die wirkliche Attenuation.	Attenuations-Differenz.	Attenuations-Quotienten.	Werth von $\frac{c}{b}$
$= p$	$= a$	$b =$	$= c$	$= q$	
6	0,4063	0,4993	2,2096	1,226	4,4247
7	0,4091	0,5020	2,2116	1,227	4,4052
8	0,4110	0,5047	2,2137	1,228	4,3859
9	0,4129	0,5074	2,2160	1,229	4,3668
10	0,4148	0,5102	2,2181	1,230	4,3478
11	0,4167	0,5130	2,2209	1,231	4,3289
12	0,4187	0,5158	2,2234	1,232	4,3103
13	0,4206	0,5189	2,2262	1,233	4,2918
14	0,4226	0,5215	2,2290	1,234	4,2734
15	0,4246	0,5245	2,2319	1,235	4,2553
16	0,4267	0,5274	2,2350	1,236	4,2372
17	0,4288	0,5304	2,2381	1,237	4,2194
18	0,4309	0,5334	2,2414	1,238	4,2016
19	0,4330	0,5365	2,2448	1,239	4,1840
20	0,4351	0,5396	2,2483	1,240	4,1666
21	0,4373	0,5427	2,2519	1,241	4,1493
22	0,4395	0,5458	2,2557	1.242	4,1322
23	0,4417	0,5490	2,2595	1,243	4,1152
24	0,4439	0,5523	2,2636	1,244	4,0983
25	0,4462	0,5556	2,2677	1,245	4,0816
26	0,4485	0,5589	2,2719	1,246	4,0650
27	0,4508	0,5622	2,2763	1,247	4,0485
28	0,4532	0,5656	2,2808	1,248	4,0322
29	0,4556	0,5690	2,2854	1,249	4,0160
30	0,4580	0,5725	2,2902	1,250	4,0000

Tabelle

zur Reduction der specifischen Gewichte auf Saccharometer-Procente für die saccharometrische Bierprobe.

Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.
1,0000	0,000						
1,0001	0,025	1,0011	0,275	1,0021	0,525	1,0031	0,775
2	050	12	300	22	550	32	800
3	075	13	325	23	575	33	825
4	100	14	350	24	600	34	850
5	125	15	375	25	625	35	875
6	150	16	400	26	650	36	900
7	175	17	425	27	675	37	925
8	200	18	450	28	700	38	950
9	225	19	475	29	725	39	975
1,0010	0,250	1,0020	0,500	1,0030	0,750	1,0040	1,000

Digitized by Google

Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.
1,0041	1,025	1,0101	2,525	1,0161	4,025	1,0221	5,525
42	050	102	550	162	050	222	550
43	075	103	575	163	075	223	575
44	100	104	600	164	100	224	600
45	125	105	625	165	125	225	625
46	150	106	650	166	150	226	650
47	175	107	675	167	175	227	675
48	200	108	700	168	200	228	700
49	225	109	725	169	225	229	725
1,0050	250	1,0110	750	1,0170	250	1,0230	750
51	275	111	775	171	275	231	775
52	300	112	800	172	300	232	800
53	325	113	825	173	325	233	825
54	350	114	850	174	350	234	850
55	375	115	875	175	375	235	875
56	400	116	900	176	400	236	900
57	425	117	925	177	425	237	925
58	450	118	950	178	450	238	950
59	475	119	975	179	475	239	975
1,0060	500	1,0120	3,000	1,0180	500	1,0240	6.000
61	525	121	025	181	525	241	024
62	550	122	050	182	550	242	048
63	575	123	070	183	574	243	073
64	600	124	100	184	600	244	097
65	625	125	125	185	625	245	122
66	650	126	150	186	650	246	146
67	675	127	175	187	675	247	170
68	700	128	200	188	700	248	195
69	725	129	225	189	725	249	219
1,0070	750	1,0130	250	1,0190	750	1,0250	244
71	775	131	275	191	775	251	268
72	800	132	300	192	800	252	292
73	825	133	325	193	825	253	316
74	850	134	350	194	850	254	341
75	875	135	375	195	875	255	365
76	900	136	400	196	900	256	389
77	925	137	425	197	925	257	413
78	950	138	450	198	950	258	438
79	975	139	475	199	975	259	462
1,0080	2,000	1,0140	500	1,0200	5,000	1,0260	487
81	025	141	525	201	025	261	512
82	050	142	550	202	050	262	536
83	075	143	575	203	075	263	560
84	100	144	600	204	100	264	584
85	125	145	625	205	125	265	609
86	150	146	650	206	150	266	633
87	175	147	675	207	175	267	657
88	200	148	700	208	200	268	681
89	225	149	725	209	225	269	706
1,0090	250	1,0150	750	1,0210	250	1,0270	731
91	275	151	775	211	275	271	756
92	300	152	800	212	300	272	780
93	325	153	825	213	325	273	804
94	350	154	850	214	350	274	829
95	375	155	875	215	375	275	853
96	400	156	900	216	400	276	877
97	425	157	925	217	425	277	901
98	450	158	950	218	450	278	925
99	475	159	975	219	475	279	950
1,0100	2,500	1,0160	4,000	1,0220	5,500	1,0280	6.975

Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.
1,0281	7,000	1,0341	8,463	1,0401	9,925	1,0461	11,357
282	024	342	488	402	950	462	381
283	048	343	512	403	975	463	404
284	073	344	536	404	10,000	464	428
285	097	345	560	405	023	465	452
286	122	346	584	406	047	466	476
287	146	347	609	407	071	467	500
288	170	348	633	408	095	468	523
289	195	349	657	409	119	469	547
1,0290	219	1,0350	681	1,0410	142	1,0470	571
291	244	351	706	411	166	471	595
292	268	352	731	412	190	472	619
293	292	353	756	413	214	473	642
294	316	354	780	414	238	474	666
295	341	355	804	415	261	475	690
296	365	356	828	416	285	476	714
297	389	357	853	417	309	477	738
298	413	358	877	418	333	478	761
299	438	359	901	419	357	479	785
1,0300	463	1,0360	925	1,0420	381	1,0480	809
301	488	361	950	421	404	481	833
302	512	362	975	422	428	482	857
303	536	363	9,000	423	452	483	881
304	560	364	024	424	476	484	904
305	584	365	048	425	500	485	928
306	609	366	073	426	523	486	952
307	633	367	097	427	547	487	976
308	657	368	122	428	571	488	12,000
309	681	369	146	429	595	489	023
1,0310	706	1,0370	170	1,0430	619	1,0490	047
311	731	371	195	431	642	491	071
312	756	372	219	432	666	492	095
313	780	373	244	433	690	493	119
314	804	374	268	434	714	494	142
315	828	375	292	435	738	495	166
316	853	376	316	436	761	496	190
317	877	377	341	437	785	497	214
318	901	378	365	438	809	498	238
319	925	379	389	439	833	499	261
1,0320	950	1,0380	413	1,0440	857	1,0500	285
321	975	381	438	441	881	501	309
322	8,000	382	463	442	904	502	333
323	024	383	488	443	928	503	357
324	048	384	512	444	952	504	381
325	073	385	536	445	976	505	404
326	097	386	560	446	11,000	506	428
327	122	387	584	447	023	507	452
328	146	388	609	448	047	508	476
329	170	389	633	449	081	509	500
1,0330	195	1,0390	657	1,0450	095	1,0510	523
331	219	391	681	451	119	511	547
332	244	392	706	452	142	512	571
333	268	393	731	453	166	513	595
334	292	394	756	454	190	514	619
335	316	395	780	455	214	515	642
336	341	396	804	456	238	516	666
337	365	397	828	457	261	517	690
338	389	398	853	458	285	518	714
339	413	399	877	459	309	519	738
1,0340	8,438	1,0400	9,901	1,0460	11,333	1,0520	12,761

Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.
1,0521	12,785	10,571	13,976	1,0621	15,162	1,0671	16,325
522	809	572	14,000	622	186	672	348
523	833	573	023	623	209	673	371
524	857	574	047	624	232	674	395
525	881	575	071	625	255	675	418
526	904	576	095	626	278	676	441
527	928	577	119	627	302	677	464
528	952	578	142	628	325	678	488
529	976	579	166	629	348	679	511
1,0530	13,000	1,0580	190	1,0630	371	1,0680	534
531	023	581	214	631	395	681	557
532	047	582	238	632	418	682	581
533	071	583	261	633	441	683	604
534	095	584	285	634	464	684	627
535	119	585	309	635	488	685	650
536	142	586	333	636	511	686	674
537	166	587	357	637	534	687	697
538	190	888	381	638	557	688	721
539	214	589	404	639	581	689	744
1,0540	238	1,0590	428	1,0640	604	1,0690	767
541	261	591	452	641	627	691	790
542	285	592	476	642	650	692	814
543	309	593	500	643	674	693	837
544	333	594	523	644	697	694	860
545	357	595	547	645	721	695	883
546	381	596	571	646	744	696	907
547	404	597	595	647	767	697	930
548	428	598	619	648	790	698	953
549	452	599	642	649	814	699	976
1,0550	476	1,0600	666	1,0650	887	1,0700	17,000
551	500	601	690	651	860	701	022
552	523	602	714	652	883	702	045
553	547	603	738	653	907	703	067
554	571	604	761	654	930	704	090
555	595	605	785	655	953	705	113
556	619	606	809	656	976	706	136
557	642	607	833	657	16,000	707	158
558	666	608	857	658	023	708	181
559	690	609	881	659	046	709	204
1,0560	714	1,0610	904	1,0660	070	1,0710	227
561	738	611	928	661	093	711	250
562	761	612	952	662	116	712	272
563	785	613	976	663	139	713	295
564	809	614	15,000	664	162	714	318
565	833	615	023	665	186	715	340
566	857	616	046	666	209	716	363
567	881	617	070	667	232	717	386
568	904	618	093	668	255	718	409
569	928	619	116	669	278	719	431
1,0570	13,952	1,0620	15,139	1,0670	16,302	1,0720	454

Soll nun ein Bier nach dem saccharometrischen Verfahren untersucht werden, so ist zu ermitteln:

1) die Saccharometer-Anzeige des von der Kohlensäure befreiten Bieres $= m$,

2) die Saccharometer-Anzeige des gekochten Bieres $= n$, woraus sich
3) die Attenuations-Differenz $= n - m$ ergiebt.

Angenommen, m sei $= 4{,}25$, $n = 5{,}55$ gefunden, so ist $n - m = 1{,}30$.

Man bekommt nun annäherungsweise den Alkoholgehalt aus der Formel

$$A = (n - m)\, c,$$

indem man für den Alkoholfactor c seinen mittleren Werth 2,24 nimmt (siehe oben S. 1080), und erhält für diesen Fall:

$$\begin{aligned} A &= (5{,}55 - 4{,}25) \,.\, 2{,}24 \\ &= 1{,}30 \,.\, 2{,}24 \\ &= 2{,}912 \text{ Procent.} \end{aligned}$$

Der Alkoholgehalt ist also annähernd 2,912 Proc. Verdoppelt man diese Zahl, so erhält man 5,824, als die Menge Extract der Würze, aus welcher jene Menge Alkohol, mit der entwickelten Kohlensäure und ausgeschiedenen Hefe entstanden, und addirt man dazu den Extractgehalt des Bieres: 5,550, so erhält man als Summe: 11,375, den annähernden procentischen Extractgehalt der Würze, aus der das Bier entstanden.

Für diesen Extractgehalt zeigt nun die Tabelle (S. 1081) den Attenuations-Quotienten $q = 1{,}231$, und der wahre Werth für p ist dann nach den Gleichungen I und II (S. 1079)

$$p = \frac{nq - m}{q - 1} \qquad \text{oder } p = \frac{n - m}{q - 1} + n$$

$$p = \frac{5{,}550 \,.\, 1{,}231 - 4{,}250}{1{,}231 - 1{,}000} \qquad p = \frac{5{,}550 - 4{,}250}{1{,}231 - 1} + 5{,}550$$

$$p = \frac{6{,}832 - 4{,}250}{0{,}231} \qquad p = \frac{1{,}3}{0{,}231} + 5{,}55$$

$$p = \frac{2{,}58205}{0{,}231} = 11{,}177 \qquad p = 5{,}627 + 5{,}550 = 11{,}177.$$

Der wirkliche Extractgehalt der Würze, woraus das Bier dargestellt worden, ist 11,177 Proc.

Man berechnet nun den wirklichen Alkoholgehalt aus der Gleichung

$$A = (p - n)\, b$$

indem man für b den Werth nach dem Extractgehalte der Würze aus der Tabelle nimmt. Man hat also:

$$\begin{aligned} A &= (11{,}177 - 5{,}550) \,.\, 0{,}513 \\ &= 5{,}627 \,.\, 0{,}513 \\ &= 2{,}885 \text{ Proc.} \end{aligned}$$

Das Bier enthält hiernach in 100 Gewichtstheilen:

Alkohol	2,885
Extract	5,550
Wasser	91,565

Wenn man in den beiden Formeln

$$p = \frac{nq - m}{q - 1} \qquad \text{oder } p = \frac{n - m}{q - 1} + n$$

für q ohne Weiteres den mittleren Werth 1,232 setzt (Seite 1080), so den Werth von p erst annähernd erhält, und wenn man dann für den so gefundenen Werth q aus der Tabelle nimmt und in die Formeln bringt, so erfährt man den wahren Werth von p und aus diesem dann den wahren Werth für b aus der Tabelle.

Digitized by Google

Es ist dann:

$$p = \frac{5,550 \,.\, 1,232 - 4,25}{1,232 - 1,000} \quad \text{oder} \quad p = \frac{5,550 - 4,250}{1,232 - 1} + 5,550$$

$$p = \frac{6,837 - 4,25}{0,232} \qquad\qquad p = \frac{1,3}{0,232} + 5,55$$

$$p = \frac{2,587}{0,232} = 11,15 \qquad\qquad p = 5,6 + 5,55 = 11,15.$$

Für $p = 11,15$ Proc. findet sich dann in der Tabelle $q = 1,231$, welche Zahl nun in die Formeln gebracht wird, wo dann das Resultat wie oben ist; p wird dann nämlich 11,177, wofür $b = 0,513$.

Für die saccharometrische Bierprobe hat man, wie ersichtlich, dieselben Daten nöthig, wie für die specifische Probe; es müssen nämlich bei jener, wie bei dieser, die specifischen Gewichte des ungekochten und des gekochten Bieres bei 17°,5 C. (14° R.) ermittelt werden. Bei der saccharometrischen Probe sind aber die specifischen Gewichte mit Hülfe der Tabelle Seite 1081 u. f. in Grade des Saccharometers zu verwandeln, und dann ist die erläuterte, einfache Rechnung, mit Hülfe der Angaben der Tabelle Seite 1081 auszuführen. Allerdings können die Saccharometer-Anzeigen des ungekochten wie gekochten Bieres, unmittelbar durch ein Saccharometer bestimmt werden, aber dies darf nur dann geschehen, wenn ein Saccharometer zu Gebote steht, an welchem sich Zehntelprocente, Zehntelgrade noch mit Sicherheit ablesen lassen und dessen Genauigkeit controlirt ist oder für welches man eventuel eine Corrections-Tabelle entworfen hat. Auf die vollkommene Richtigkeit der von den Mechanikern gelieferten Instrumente kann man sich nur selten verlassen. Ausser dem Fläschchen zur Bestimmung der specifischen Gewichte oder dem Saccharometer hat man dann noch ein richtiges Thermometer, ein Kesselchen von Messing zum Einkochen des Bieres, nebst Spirituslampe, und eine hinreichend genaue Wage mit genauen Gewichten nöthig. In den Laboratorien wird man sich in der Regel einer empfindlichen Wage für die Bestimmung des specifischen Gewichts und einer grösseren, also meist weniger empfindlichen Wage zum Abwägen des Bieres bedienen.

Zur Vergleichung der saccharometrischen Probe mit der specifischen und um nochmals die bei der ersteren vorkommende Berechnung in der einfachsten Gestalt zu zeigen, mag die Berechnung des Alkoholgehalts des Bieres dienen, welches bei der specifischen Probe Seite 1076 als Beispiel benutzt wurde.

Das specifische Gewicht des ungekochten, entkohlensäuerten Bieres war 1,0250 = 6,240 Proc. des Saccharometers; also $m = 6,240$.

Das specifische Gewicht des eingekochten und wieder verdünnten Bieres war 1,0320 = 7,950 Proc. des Saccharometers; also $n = 7,950$.

Die Attenuations-Differenz $d = n - m$ ist also $7,95 - 6,24 = 1,710$.

Multiplicirt man nun nach der Gleichung

$$A = (n - m)\, c$$

die Attenuations-Differenz mit dem mittleren Alkoholfactor c für dieselben, nämlich mit 2,24, so erhält man annähernd den Alkoholgehalt des Bieres:

$$A = 1,71 \,.\, 2,24 = 3,821,$$

Digitized by Google

ınd multiplicirt man diese Zahl mit 2, so erfährt man annähernd die ugesetzte Menge Malzextract, woraus der Alkohol entstanden:

$$3{,}821 \cdot 2 = 7{,}642.$$

Addirt man dazu den gefundenen Extractgehalt des gekochten Bieres, o zeigt die Summe annähernd den Extract-Procentgehalt der Würze n, aus welcher das Bier bereitet wurde:

$$7{,}642 + 7{,}950 = 15{,}592 \text{ Proc.}$$

Aus diesen annähernden Bestimmungen wählt man nun den Atteuations-Quotienten $= q$ aus der Tabelle Seite 1081 für eine Würze von 5,5 Proc. Es ist danach: $q = 1{,}2355$.

Durch die Gleichung

$$p = \frac{nq - m}{q - 1}$$

indet man den wahren Werth für p, das ist der Procentgehalt der Würze, woraus das Bier entstanden, also:

$$p = \frac{7{,}950 \cdot 1{,}2355 - 6{,}240}{1{,}2355 - 1}$$

$$p = \frac{3{,}578}{0{,}2355} = 15{,}19 \text{ Proc.}$$

Ist so der wahre Werth für p gefunden, so ergiebt sich der Alkoolgehalt des Bieres aus der Gleichung

$$A = (p - n)\, b,$$

ür welche man den Alkholfactor b aus der Tabelle für eine 15proentige Würze entnimmt. Er ist 0,5245 und man hat daher

$$A = (15{,}19 - 7{,}95) \cdot 0{,}5245 = 7{,}24 \cdot 0{,}5245 = 3{,}79 \text{ Proc.},$$

vofür natürlich 3,8 Proc. gesetzt werden darf. Die saccharometrische Probe ergiebt also den Alkoholgehalt des Bieres zu 3,8 Proc., die speifische Probe hat ihn ebenfalls zu 3,8 Proc. ergeben, als er aus dem Verhältnisse der specifischen Gewichte des gekochten und ungekochten Bieres berechnet wurde, sie gab ihn zu 3,9 Proc. aus der Differenz ler specifischen Gewichte (Seite 1077).

Ein Vorzug, welchen die saccharometrische Probe vor der specifischen Probe besitzt, ist, dass sie den Extractgehalt der Würze, aus velcher das Bier bereitet wurde, genau giebt. Berechnet man den Extractgehalt der Würze des fraglichen Bieres aus dem Alkoholgehalte, indem nan diesen verdoppelt — weil 1 Gewichtstheil Alkohol annähernd aus 2 Gewichtstheilen Zucker des Extracts entsteht — und indem man die o erhaltene Zahl dem Extractgehalt des Bieres (ermittelt in dem geochten Biere), addirt, so hat man in unserm Falle $3{,}8 \cdot 2 + 7{,}95 = 7{,}6 + 7{,}95 = 15{,}55$ Proc. als Concentration der Würze, während sie ach der saccharometrischen Rechnung 15,2 Proc. ist.

Aus der berechneten ursprünglichen Concentration der Würze ässt sich aber, annähernd wenigstens, die Schüttung, das heisst das ur Bereitung der Würze verwandte Quantum Malz, finden. Es ist dazu ber erforderlich für jedes Meischverfahren die Quantität Malzextract u kennen, welche aus 100 Pfd. Malz in die Hauptwürze eingeht. Bei em böhmischen Brauverfahren kommen, nach Balling, von den 0 Pfd. Extract, welche 100 Pfd Malz liefern können, 51,75 in der Hauptwürze zur Benutzung; nach Steinheil 48,71 Pfd., nach Zierl's Versuchen etwa 50,5 Pfd. Angenommen die saccharometrische Prüng des Bieres habe den ursprünglichen Extractgehalt der Würze zu

12 Proc. erkennen lassen und 100 Pfd. Malz lieferten 50 Pfd. Extract in diese Würze, so würden 100 Pfd. Malz ungefähr 416 Pfd. solcher Würze liefern, entsprechend ungefähr 400 Pfd. Bier.

Soll die Schüttung in Volumen (Scheffeln u. s. w.) des angewandten Malzes ausgedrückt werden, so muss man das Gewicht der Volumen-Einheit (des Scheffels u. s. w.) des Malzes kennen; fehlt dieser Anhaltspunkt, so wird das Resultat der Berechnung, nach dem durchschnittlichen Gewichte der Volumen-Einheit, unter Umständen natürlich sehr unsicher. Nach Schafhäutl wiegt der bayerische Scheffel guter Gerste durchschnittlich 260 bayerische Pfund (à 56 Kilogr.), im Jahre 1844 wog er aber nur 230 Pfund. Nimmt man an, dass die Gewichte des Scheffels des aus der Gerste dargestellten Malzes in demselben Verhältnisse zu einander stehen, so werden gleiche Menge Würze, aus einem Scheffel der beiden Malzsorten gezogen, eine im Verhältnisse von 13 : 11,5 verschiedene Concentration haben [1]). Die bayerischen Behörden entbehren daher einer richtigen Basis für die Controle der gesetzlichen Bestimmung, dass aus einem bayerischen Scheffel Malz 6 Eimer Lagerbier und 7 Eimer Schenkbier gebraut werden sollen. Wo man Bier von gewissem Gehalte verlangt, muss man die Concentration der Würze vorschreiben. In Bayern würde man z. B. vorschreiben können, das Schenkbier soll aus einer 11procentigen, das Lagerbier aus einer 13procentigen Würze gebraut werden.

Ein ganz eigenthümliches Verfahren zur Ermittelung des Alkoholgehalts und Extractgehalts des Bieres ist das von Fuchs ersonnene hallymetrische Verfahren, die hallymetrische (von ἅλς Salz und λύω ich löse) Bierprobe, so genannt, weil sie sich auf die Bestimmung der Menge von Kochsalz gründet, welche von dem ungekochten und gekochten Biere aufgelöst wird.

100 Gewichtstheile Wasser lösen, nach Fuchs, genau 36 Gewichtstheile Kochsalz auf; 1 Thl. Kochsalz bedarf also, um gelöst zu werden, 2,778 Thle. Wasser.

Eine Auflösung von Malzextract, also Bierwürze, oder gekochtes alkoholfreies Bier, löst eine, ihrem Wassergehalte entsprechende Menge Kochsalz auf, 100 Thle. einer 10procentigen Würze also soviel als 90 Thle. Wasser. Wenn man also in 1000 Gran [2]) Bierwürze oder gekochtes Bier, eine gewogene Menge Kochsalz, die so gross sein muss, dass sie nicht vollständig gelöst wird, einträgt, durch Bewegen und gelindes Erwärmen die Auflösung bewerkstelligt und dann die Menge des ungelöst gebliebenen Kochsalzes bestimmt, so erfährt man die Menge des aufgelösten Salzes und diese, mit 2,778 multiplicirt, giebt den Wassergehalt in 1000 Gran der Würze oder des gekochten Bieres, also auch den Gehalt an Extract in 1000 Gran.

Wenn man in gleicher Weise mit ungekochtem, also alkoholhaltigem Biere verfährt und durch Multiplication der Menge des gelösten Salzes in Granen, mit 2,778 die Menge des Wassers berechnet, so entspricht die Differenz zwischen der so gefundenen Menge des Wassers und dem Gewichte des Bieres (1000 Gran) nicht dem Gehalte des Bieres an Extract und Alkohol. Der Alkohol bindet nämlich eine gewisse Menge Wasser

---

[1]) Dingler's polytechn. Journ. Bd. CIX S. 68. — [2]) Fuchs hat für die hallymetrische Bierprobe das Medicinalgewicht benutzt. Es wird zweckmässiger sein, anstatt 1000 Gran 1000 Decigramm oder 500 Decigramm zu nehmen, in welchem Falle das Decigramm oder Halbdecigramm die Gewichtseinheit ist.

Digitized by Google

as heisst benimmt einer gewissen Menge Wasser das Auflösungsver-ögen für Kochsalz; die fragliche Differenz ist gleich dem Gewichte es Extracts, plus dem Gewichte eines Weingeistes, das heisst eines asserhaltigen Alkohols. Da man die Menge des Extracts, wie vorhin ıgegeben, aus dem gekochten Biere ermittelt, so erfährt man durch bziehen der Menge des Extracts die Menge dieses Weingeistes. ieser Weingeist hat aber nicht unter allen Umständen einen und den-lben Alkoholgehalt, sondern es ist die Menge des Wassers, welche on dem Alkohol gebunden wird, nach der Menge des vorhandenen Al-ohols verschieden und keineswegs diesem proportional, so dass dieselbe ırch besondere Versuche für verschiedene Procentgehalte an Alkohol mittelt werden musste. Dies ist von Fuchs geschehen, und Schaf-äutl hat später die ursprüngliche von Fuchs für unsern Zweck ge-ebene Tabelle (s. d. S. 1091) umgerechnet[1]).

Das Verfahren würde natürlich praktisch unbrauchbar sein, wenn die ngelöst gebliebene Menge von Kochsalz gewogen werden müsste. Dies t indess nicht der Fall, sie wird in dem Hallymeter gemessen, in wel-hes man die Flüssigkeit mit dem ungelösten Kochsalz bringt. Fig. 86 zeigt das Hallymeter. Es besteht aus einer im Ganzen etwa 200 Millim. langen Glasröhre, welche oben etwa 35 Millim. weit, in der Hälfte ihrer Länge aber trichterförmig zusammengezogen und unten in ein enges zugeschmolzenes Rohr ausgeht[2]). Die untere Hälfte des engeren Theils ist so graduirt, dass die grösseren Abtheilungen 5 Gran (eventuell 5 Decigr. oder Halbdecigramm) die kleineren 1 Gran (event. 1 Decigr. oder 0,5 Decigr.) ungelösten Kochsalzes entsprechen und dass man von den letzteren noch $^1/_4$ bis $^1/_5$ abschätzen kann.

Fig. 86.

Für die Graduirung des Hallymeters giebt man z. B. in einen kleinen Kolben oder eine Digerirflasche 600 Gran Wasser, welche nach Obigem 216 Gran Kochsalz lösen, schüttet 216 + 5 also 221 Gran reines und trockenes Chlornatrium hinzu, bewirkt die Auflösung, bringt die Flüssigkeit mit dem ungelösten Kochsalze in das Hallymeter, lässt die 5 Gran ungelöstes Salz sich absetzen, wobei man öfter das Instrument vorsichtig aufstösst, bis sich das Volumen des Salzes nicht mehr vermindert, und erhält so die erste grössere Abtheilung. Durch Einschütten von noch 5 Gran Kochsalz oder durch Anwendung von 216 + 10 Gran Kochsalz auf 600 Gran Wasser lässt sich die zweite grössere Ab-heilung erhalten u. s. f. Acht bis neun solcher Abtheilungen reichen us. Die kleineren Abtheilungen macht man, wenn die Röhre gleich-eit, mit dem Zirkel oder mit der Theilmaschine. Ist einmal ein Nor-al-Instrument graduirt, so kann man die anderen Instrumente mittelst ecksilber oder Salzlösung graduiren.

Das bei der Graduirung und später für die Versuche anzuwendende ochsalz muss vollkommen reines und trockenes Chlornatrium sein, nd es muss Körner von einer bestimmten Grösse darstellen, damit

---

[1]) Dingler's polytechn. Journ. Bd. LXII, S. 302; Bd. CIX, S. 51 u. Bd. CXXXII, . 299. — [2]) Das obere Rohr ist bis zur Verengerung etwa 90 Millim., bis zur ündung des engen Rohrs etwas über 110 Millim. hoch; das untere enge 5 Millim. n Lichte weite Rohr hat 85 Millim. Länge.

Digitized by Google

gleiche Gewichte davon, beim Ablagern in dem Hallymeter, stets gleichen Raum einnehmen. Man erhält es so, indem man es durch ein kleines Metallsieb schlägt, dessen Maschen oder Oeffnungen eine bestimmte Grösse besitzen. Den käuflichen Instrumenten ist deshalb ein solches Sieb beigefügt.

Für ein Hallymeter von angegebener Grösse und Ausdehnung der Graduirung nimmt man bei der Untersuchung von mässig substantiösen und mittelstarken Bieren, wie z. B. die bayerischen Biere es sind, auf 1000 Gran gekochtes Bier 360 Gran Kochsalz, auf 1000 Gran ungekochtes Bier 330 Gran Kochsalz; das ungelöst bleibende Kochsalz hat dann in dem graduirten Theile des Instruments Platz. Für extractreichere und alkoholreichere Biere werden 10, 20, 30 Gran Kochsalz weniger genommen, damit die Menge des ungelösten Salzes nicht zu beträchtlich werde, und die Graduirung des Instruments ausreiche. Für die Bestimmung des Extractgehaltes des gekochten Bieres mit Hülfe der sogleich mitzutheilenden Tabelle muss man im letzteren Falle den ungelösten Granen Kochsalz die Grane zurechnen, welche man weniger als 360 Gran genommen hat, da diese Tabelle für 360 Gran berechnet ist.

Tabelle

welche den, dem aufgelösten Salze bei der Prüfung des gekochten Bieres entsprechenden Extractgehalt zeigt. Für 1000 Gran Bier und 360 Gran Kochsalz. Die Grade sind Grane Kochsalz.

Salzrückstand in Graden	Extract	Salzrückstand in Graden	Extract
8	22	21	59
9	25	22	61
10	28	23	64
11	31	24	67
12	33	25	69
13	36	26	72
14	39	27	75
15	42	28	78
16	44	29	81
17	47	30	83
18	50	31	86
19	53	32	89
20	56		

Die Differenz zwischen den, den Granen des Salzrückstandes entsprechenden Zahlen für das Extract, ist meistens 3, bisweilen 2. Die Differenz dient zur Berechnung des Extracts, wenn ausser den ganzen Graden des Salzrückstandes noch Bruchtheile von Graden erhalten werden. Z. B. es sei ein Rückstand im Hallymeter von 12,5 Graden erhalten worden, so ist die Differenz 3 mit 0,5 zu multipliciren, was 1,5 giebt, und diese Zahl ist dem zu 12 Grad gehörenden Extractgehalt, also 33 zu addiren. Der Extractgehalt beträgt also 34,5 pro mille.

Die nachstehende Tabelle ist die oben erwähnte, von Schafhäutl für den Alkoholgehalt berechnete.

Digitized by Google

Tabelle,

elche den Alkoholgehalt der bei der hallymetrischen Bierprobe in 1000 Gran Bier ermittelten Menge Weingeist angiebt.

(Die Zahlen sind Grane.)

'eingeist er Salz- sung ge- genüber	Alkoholgehalt	Differenzen	Weingeist der Salz- lösung ge- genüber	Alkoholgehalt	Differenzen
26	10,01	0,54	77	42,77	0,52
27	10,72	0,71	78	43,29	0,52
28	11,55	0,83	79	43,81	0,52
29	12,38	0,83	80	44,33	0,52
30	13,21	0,83	81	44,85	0,52
31	14,14	0,83	82	45,37	0,52
32	14,87	0,83	83	45,88	0,51
33	15,70	0,83	84	46,40	0,52
34	16,53	0,83	85	46,92	0,52
35	17,36	0,83	86	47,44	0,52
36	18,21	0,84	87	47,96	0,52
37	19,07	0,86	88	48,48	0,52
38	20,90	0,88	89	49,00	0,52
39	21,50	0,60	90	49,42	0,52
40	22,05	0,55	91	50,04	0,52
41	22,61	0,56	92	50,56	0,52
42	23,17	0,56	93	51,07	0,51
43	23,72	0,56	94	51,60	0,53
44	24,28	0,55	95	52,11	0,51
45	24,83	0,56	96	62,63	0,52
46	25,39	0,55	97	53,15	0,52
47	25,95	0,56	98	53,67	0,52
48	26,50	0,55	99	54,19	0,52
49	27,06	0,56	100	54,70	0,51
50	27,61	0,55	101	55,22	0,52
51	28,17	0,56	102	55,73	0,51
52	28,73	0,55	103	56,25	0,52
53	29,18	0,56	104	56,76	0,51
54	29,84	0,55	105	57,28	0,52
55	30,40	0,56	106	57,79	0,51
56	30,95	0,56	107	58,31	0,52
57	31,56	0,55	108	58,82	0,51
58	32,17	0,61	109	59,34	0,52
59	32,78	0,61	110	59,85	0,51
60	33,39	0,61	111	60,37	0,52
61	34,00	0,61	112	60,88	0,51
62	34,61	0,61	113	61,40	0,52
63	35,21	0,61	114	61,91	0,51
64	35,82	0,61	115	62,43	0,52
65	36,43	0,61	116	62,94	0,51
66	37,04	0,61	117	63,46	0,52
67	37,58	0,54	118	63,97	0,51
68	38,10	0,52	119	64,49	0,52
69	38,62	0,52	120	65,00	0,51
70	39,14	0,52	121	65,52	0,52
71	39,66	0,52	122	66,03	0,51
72	40,17	0,51	123	66,55	0,52
73	40,69	0,52	124	67,06	0,51
74	41,21	0,52	125	67,58	0,52
75	41,73	0,52	126	68,09	0,51
76	42,25	0,52	127	68,61	0,52

by Google

Weingeist der Salzlösung gegenüber	Alkoholgehalt	Differenzen	Weingeist der Salzlösung gegenüber	Alkoholgehalt	Differenzen
128	69,12	0,51	140	75,30	0,51
129	69,64	0,52	141	75,82	0,52
130	70,15	0,51	142	76,32	0,50
131	70,67	0,52	143	76,83	0,51
132	71,18	0,51	144	77.33	0,50
133	71,70	0,52	145	77,83	0,50
134	72,21	0,51	146	78,34	0,51
135	72,73	0,52	147	78,84	0,50
136	73,24	0,51	148	79.35	0,51
137	73,76	0,52	149	79,85	0,50
138	74,27	0,51	150	80.36	0,51
139	74,79	0,52			

Die Differenzen dienen auch hier wieder zur Berechnung des Alkoholgehalts, wenn ausser den ganzen Granen an Weingeist noch Bruchtheile des Granes gefunden sind. Angenommen, es seien 73,5 Gran gefunden, so multiplicirt man die zu 73 gehörende Differenz 0,52 mit 0,5 und erhält so 0,26. Diese Zahl ist dem zu 73 gehörenden Alkoholgehalte, 40,69 zu addiren und es ist der Alkoholgehalt also 40,69 + 0,26 = 40,95.

Ein Beispiel mag nun das hallymetrische Verfahren und den Gebrauch der Tabellen veranschaulichen.

1000 Gran Bier wurden auf $^1/_3$ eingekocht, um den Alkohol und die Kohlensäure zu verflüchtigen, der Rückstand wurde in einem kleinen Kolben bis 1000 Gran mit Wasser verdünnt, dann wurden 360 Gran Kochsalz eingeschüttet und die Auflösung bewerkstelligt. Die Lösung wurde mit dem ungelösten Kochsalze in das Hallymeter gebracht und durch Aufklopfen das Salz in der graduirten Röhre verdichtet.

Es wurden erhalten 13 Grad = 13 Gran Kochsalz.

Aufgelöst waren daher 360 — 13 = 347 Gran; diese multiplicirt mit 2,778 ergeben den Wassergehalt des Bieres = 964 Gran, also gleich 96,4 Proc und somit den Gehalt an Extract zu 36 Gran = 3,6 Proc. Dasselbe zeigt ein Blick auf die erste Tabelle, wo neben der Zahl 13 die Zahl 36 steht.

Ferner wurden zu 1000 Gran des ungekochten Bieres in dem kleinen Kolben 330 Gran Kochsalz gegeben und die Auflösung bewerkstelligt. Es fand ein Gewichtsverlust im Betrage von 1,5 Gran statt, durch das Entweichen der Kohlensäure veranlasst (0,15 Proc., S. 1073).

Die Auflösung wurde mit dem ungelösten Salze in das Hallymeter gebracht; es betrug die Menge des ungelösen Kochsalzes 10 Grad also 10 Gran, es sind daher gelöst 320 Gran.

Diesen entsprechen 320 . 2,778 = 889 Gran Wasser, wonach für den Gesammtgehalt an Weingeist, Extract und Kohlensäure 111 Gran bleiben.

Digitized by Google

Man hat also:

Gesammtgehalt an Weingeist, Extract u. Kohlensäure	111	Gran
Davon ab für Kohlensäure	1,5	„
Bleiben für Weingeist und Extract	109,5	Gran
Davon ab für Extract	36,0	„
Bleiben für Weingeist	73,5	Gran.

Der Zahl 73,5 für Weingeist entspricht nach der zweiten Tabelle die Zahl 40,95 für Alkohol und es bleiben daher 73,5 — 40,9 = 32,6 für gebundenes Wasser.

Hiernach wurden in 1000 Gran des Bieres nachgewiesen:

Extract	36,0	Gran
Alkohol	40,9	„
Kohlensäure	1,5	„
Freies Wasser . . 889 Gran Gebundenes Wasser 32,6 „	921,6	„

Dies beträgt in Procenten:

Extract	3,60
Alkoholgehalt	4,09
Kohlensäure	0,15
Wasser	92,16

Auf die Richtigkeit der käuflichen Hallymeter kann man sich nicht immer verlassen; es muss jedenfalls das gekaufte Instrument geprüft werden und dann muss man sich eventuell eine Correctionstabelle machen.

Geht das Instrument nicht trichterförmig in die untere engere Röhre über, wie es meistens der Fall, wenn die untere engere Röhre angelöthet ist, so lagert sich stets ein Theil des Kochsalzes in der oberen, weiteren Röhre ab, und dieser Theil muss dann mittelst eines sehr dünnen Glasstabes oder eines Drahtes in die engere Röhre gerührt werden. Dies gilt selbstverständlich auch bei der Graduirung des Instruments.

Das Aufstossen des Instruments zur Verdichtung des abgelagerten Kochsalzes muss auf einem Tische geschehen, auf welchen man ein paar Stücke Papier übereinander gelegt hat. Nur so kommt man zu übereinstimmenden Resultaten; das Aufstossen im Statife des Instruments reicht nicht aus. Das Aufstossen muss so lange fortgesetzt werden, als noch Verminderung des Volumens erfolgt.

Bei dem Auflösen des Kochsalzes in dem gekochten oder ungekochten Biere vermeide man starke Schaumbildung, also starkes Schütteln; der kleine Kolben werde nur öfter bewegt. Kommt consistenter Schaum in das Hallymeter, so bleiben Körnchen Salz in dem Schaum, die man durch vorsichtiges wiederholtes Rühren zum Niederfallen bringen muss.

Um die im Kolben zurückbleibenden Körnchen Kochsalz vollständig in das Hallymeter zu bringen, giesst man wiederholt kleine Mengen der Flüssigkeit aus dem Hallymeter zurück oder benutzt man gesättigte Kochsalzlösung zum Nachspühlen.

Das Abwägen des Bieres für die hallymetrische Prüfung kann durch Benutzung der Aräometer-Pipette von Schafhäutl umgangen werden, einer Pipette, welche in Bieren von verschiedenem specifischen Gewicht verschieden tief, nämlich stets soweit einsinkt, dass sie sich mit 1000 Gran Bier füllt [1]).

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CIX, S. 209.

Digitized by Google

Zur Vergleichung der verschiedenen im Vorhergehenden besprochenen Methoden der Bestimmung des Alkoholgehalts des Bieres sind von mir Versuche angestellt worden, von denen ich einige, in ihren Resultaten, in dem Folgenden mittheile.

1. Bayerisches Bier, in Braunschweig gebraut:

Specifische Methode	aus der Differenz	4,2	Proc. Alkohol
	aus dem Verhältnisse	4,1	„ „
Saccharometrische Methode		4,2	„ „
Hallymetrische Methode			
Erster Versuch		4,2	„ „
Zweiter Versuch		4,4	„ „

2. Bayerisches Bier, in Braunschweig gebraut:

Destillations-Methode		4,0	„ „
Specifische Methode	aus der Differenz	4,1	„ „
	aus dem Verhältnisse	4,0	„ „
Saccharometrische Methode		4,1	„ „
Hallymetrische Methode		4,9	„ „

3. Bier von 6,7 Proc. Gehalt an Alkohol und 7,7 Proc. Extract, gemischt aus eingekochtem Biere und Alkohol (186 Grm. eingekochtes Bier und 14 Grm. alkoholisirter Weingeist von 0,8061 specif. Gewicht = 96 Proc.

Berechneter Alkoholgehalt		6,7	Proc.
Destillations Methode		6,7	„
Specifische Methode	aus der Differenz	7,1	„
	aus dem Verhältnisse	6,8	„
Saccharometrische Methode		6,6	„
Hallymetrische Methode		7,6	„

Man erkennt, dass bei den bayerischen Bieren die Destillations-Methode, die specifische Methode und die saccharometrische Methode übereinstimmende Resultate gegeben haben. Bei dem gemischten, alkoholreichen und extractreichen Biere ist der Alkoholgehalt nach der specifischen Methode aus der Differenz um 0,4 Proc. zu hoch gefunden worden. Die hallymetrische Methode hat bei dem zweiten und dritten Biere den Alkoholgehalt um 0,9 Proc. zu hoch ergeben. Die beiden Versuche bei dem ersten Biere wurden mit demselben Kochsalze, zu gleicher Zeit und unter denselben Umständen angestellt. Der erste Versuch ergab einen Salzrückstand von 16 Gran, der zweite einen Salzrückstand von 17,5 Gran; das Salz war bei dem zweiten Versuche über 12 Stunden in den verkorkten Kölbchen mit dem Biere in Berührung geblieben. Die Bestimmung des Extracts nach der hallymetrischen Methode lieferte im Allgemeinen befriedigende Resultate, woraus ich schliessen darf, dass die Ursache der abweichenden Ergebnisse der Bestimmung des Alkoholgehalts auf Rechnung der Methode oder der Alkoholtabelle zu setzen ist. Die Münchener Chemiker Buchner, Kaiser, Pettenkofer, Schafhäutl haben dagegen bei vielfachen sorgfältigen Untersuchungen bei der chemischen oder Destillations-Methode und der hallymetrischen übereinstimmende Resultate erhalten; nach ihren Versuchen halten sie daher die hallymetrische Probe für richtig, und empfehlen das Verfahren als einfach und zuverlässig.

Kann man für den Zweck der Bieruntersuchung ein äusserst empfindliches und genaues Saccharometer, Grade bis 8 oder 10 umfassend, erhalten, so ist nach meiner Ansicht die specifische Methode

Digitized by Google

e einfachste und am schnellsten zum Ziele führende der besprochenen ethoden. Die saccharometrische unterscheidet sich von dieser nur rch eine leichte, noch erforderliche Rechnung.

Steinheil hat ein Verfahren zur Untersuchung des Bieres geben, das sich im Wesentlichen auf die Ermittelung der, durch den Gelt des Bieres an Extract und an Alkohol abgeänderten lichtbrechenden raft desselben gründet. Er nennt es die optisch-aräometrische robe; sie liefert das Resultat in wenigen Minuten, hat sich aber, wohl mentlich deshalb, weil der erforderliche Apparat etwas kostspielig ., nicht allgemein Eingang verschaffen können; es fehlt daher an Erhrungen über die Ausführbarkeit der Untersuchungsmethode, und die enauigkeit der dabei erhaltenen Resultate; ich begnüge mich deshalb if die Abhandlungen über dieselbe zu verweisen [1]).

In Bezug auf die Bestimmung des Alkohols der Biere mittelst des aporimeters (s. Bd. I, S. 496 u. d. A. Vaporimeter) fehlt es an aushrlichen Versuchen. Ein Bier, dessen Alkoholgehalt von mir nach der estillations-Methode, specifischen Methode und saccharometrischen Meiode zu 3,7 bis 3,8 Gewichtsprocent, entsprechend 4,7 bis 4,75 Volumrocent gefunden worden war, ergab Heeren mittelst des Vaporimeters en Alkoholgehalt zu nur 4,08 bis 4,1 Volumprocent. Die erste Zahl gab as Bier unmittelbar, die zweite das Destillat des Bieres, verdünnt bis ım Gewichte des Bieres; ob der Extractgehalt des Bieres von bemerkarem Einflusse auf das Resultat ist, bleibt zu ermitteln.

Es ist nun noch von der Untersuchung des Bieres auf fremdartige, nstatthafte Zusätze zu reden. Solche Zusätze gehören im Allgemeien in die Classe der Gespenster; Viele sprechen davon, Niemand hat ie gesehen. Was soll den Brauer veranlassen, schädliche Substanzen n das Bier zu bringen, ihm, dem daran liegen muss, dass das Bier ;ut bekommt, dass viel davon getrunken werden kann! Würde er elbst von seinem Bier trinken, wenn er wüsste, es enthielte schädliche Substanzen, und würde er nicht in die Hände seiner Arbeiter gegeben ein! Die Anwendung solcher Substanzen aus Unkenntniss ihrer Wirung erscheint nicht glaublich. Man hat von dem Ale und Porter geagt, dass das höchst bittere, giftige Alkaloïd Strychnin zu ihrer Dartellung benutzt werde, um Hopfen zu ersparen; es ist aber niemals Strychnin darin gefunden worden, ungeachtet dies Alkaloïd in den kleinsten Mengen nachzuweisen ist und sich höchst ausgezeichnete englische Chemiker mit der Aufsuchung [2]) desselben befasst haben. In älteren Vorschriften zur Bereitung von Porter sind Kokkelskörner als ein Ingredienz aufgeführt, welche den giftigen Stoff Picrotoxin enthalten, der allerdings chemisch nicht wohl zu erkennen sein würde.

Ob es zulässig sei, bei dem Bierbrauen den Hopfen ganz oder theilweise durch andere, aber unschädliche bittere Substanzen zu ersetzen, dies hängt ohne Frage von gesetzlichen Bestimmungen ab, die Wissenschaft hat nichts dagegen einzuwenden. Es gab eine Zeit, wo in England der Gebrauch des Hopfens beim Brauen verboten war, wo man Salbei, Andorn, Kamillen anwandte. Würde der Hopfen nur seiner Bitterkeit wegen benutzt, und wäre das Bier um so beliebter, je

[1]) Bayerisches Kunst- u. Gewerbebl. 1844, S. 227; Polyt. Centralbl. 1844, Bd. II, S. 117; Gehaltsprobe f. Biere etc. von C. A. Steinheil, München 1847; Dingler's polyt. Journ. Bd. XCIX, S. 318; Bd. CV, S. 337.

[2]) Graham u. Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 39.

Digitized by Google

bitterer es schmeckte, so liesse sich denken, dass man bei theueren Hopfenpreisen gern nach anderen billigeren bitteren Stoffen greifen würde. Es ist aber anders: der Hopfen wird nicht allein der Bitterkeit wegen angewandt; sein Gehalt an Aroma und Gerbstoff wirkt so entschieden günstig auf die Haltbarkeit des Bieres, dass ohne Hopfen ein gutes mittelstarkes Lagerbier nicht wohl gebraut werden kann, und der Brauer bezahlt gern die besten Sorten des Hopfens mit den höchsten Preisen für die Bereitung der Lagerbiere, um feine und haltbare Biere zu erzielen. Gäbe es Substanzen, die dem Biere eine aromatische Bitterkeit und zugleich Haltbarkeit zu ertheilen vermöchten, sie würden sicher sehr erwünscht sein. Starke Bitterkeit des Bieres ist nirgends beliebt, sie ist ein Nothbehelf da, wo gute Lagerkeller fehlen, wo der Brauer die Haltbarkeit des Bieres durch grosse Mengen von Hopfen erhöhen muss. Unter solchen Verhältnissen findet man besonders gegen Ende des Sommers äusserst bittere bayerische Lagerbiere.

Durch chemische Erkennungsmittel lässt sich mit Gewissheit nicht bestimmen, ob die Bitterkeit des Bieres vom Hopfen allein oder auch von anderen Bitterstoffen herrührt; man ist so gut wie ausschliesslich auf den Geschmack angewiesen und dieser trügt bekanntlich sehr. Pikrinsäure, welche von Dumoulin unpassenderweise als Ersatzmittel für Hopfen vorgeschlagen ist, kann indess leicht durch ein Stück Wollgarn erkannt werden, das innerhalb 24 Stunden in dem Biere eine gelbe Farbe annimmt, welche nach dem Auswaschen mit Wasser rein zum Vorschein kommt; selbst wenn das Bier nur $^{1}/_{40000}$ Pikrinsäure enthält, soll sie auf diese Weise zu erkennen sein [1]).

Aromatische Stoffe, wie sie aus Pomeranzen, Kalmus und dergleichen in das Bier gelangen, lassen sich ebenfalls nur durch den Geruch und Geschmack erkennen; von einer Verfälschung des Bieres wird man aber hier auch nicht reden können. Zusatz von Spiritus lässt sich bei grossem Alkoholgehalt und geringem Extractgehalt vermuthen, vielleicht auch im Destillat des Bieres durch einen eigenthümlichen Geruch erkennen.

Die Gegenwart von metallischen Substanzen, wie Kupfer, ist in der Asche des Bieres auf dem gewöhnlichen analytischen Wege leicht zu ermitteln; aber Spuren von Kupfer werden niemals fehlen und deuten keineswegs auf Zusatz von Kupfersalz, für welchen, wie für den Zusatz anderer Metallsalze kein Grund vorliegt. In der Asche ist auch das Kochsalz zu erkennen, das man hier und da der Bierwürze zusetzt [2]); enthält sie viel kohlensaures Alkali, so lässt sich vermuthen, dass das Bier zur Neutralisation von vorhandener Essigsäure mit kohlensaurem Natron, gewöhnlich mit Bicarbonat, versetzt war. *O.*

Bieressig. Der aus Bier oder Bierwürze dargestellte Essig (s. d. Art.)

Bierstein, Getreidestein, Zeilithoïd. Unter diesen unpassenden Namen ist die zur festen Consistenz eingedampfte Bierwürze, also das Malzextract oder Meischextract, in den Handel gebracht worden. Das patentirte Fabricat wird auf der dem Grafen Rasumowsky gehörenden Domaine Böhmisch-Rudolitz in Mähren von dem Oecono-

---

[1]) Pohl u. Otto, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 67.
[2]) Zenneck, Anleitung zur Untersuchung der Biere, München 1834.

Digitized by Google

nie-Director Rietsch bereitet. Es wird nämlich aus Gerstenmalz, unter gleichzeitiger Anwendung anderer stärkmehlhaltiger Materialien, wie Gerste, Weizen, Mais, Kartoffelstärkmehl u. s. w. eine Würze gezogen, diese mit Hopfen gekocht und, nachdem sie sich durch Absetzen geklärt hat, möglichst rasch und bei möglichst niederer Temperatur, also am besten in einem Vacuumapparat eingedampft und schliesslich eingetrocknet. Die durch zwei heisse Nachgüsse erhaltenen schwachen Nachwürzen werden sogleich zum Einmeischen einer neuen Quantität Malz-Getreide-Schrot verwandt, um das Eindampfen derselben zu umgehen. Durch Benutzung von verschieden stark gedarrtem Malze und verschiedenen Mengen Hopfen gewinnt man Bierstein für die verschiedenen Arten von Bier, wie für bayrisches Bier, für Porter, Ale u. s. w., und es steht natürlich nichts entgegen, auch ungehopftes Fabricat darzustellen.

Der Bierstein ist gelb bis gelbbraun und so spröde, dass er sich in Stücken zerschlagen lässt; er enthält in diesem Zustande noch ungefähr 5 Proc. Feuchtigkeit, welche bei der Bereitung im Grossen nicht wohl entfernt werden können, ist aber vollkommen haltbar, wenn er zweckmässig aufbewahrt wird. An der Luft wird er feucht, weich und klebrig; man versendet ihn deshalb in mit Papier ausgefütterten Fässern oder Kästen, in welche er heiss, noch weich, gegeben wird, damit er sich der Form der Gefässe anschliesse. Sein Geschmack ist aromatisch, hopfenbitter. In Stücke zerschlagen löst er sich in Wasser, auf welchem er schwimmt, ziemlich leicht auf. Die Lösung ist natürlich eine Bierwürze, welche durch Gährung in Bier verwandelt werden kann, worüber das Specielle bei Bier S. 1058 u. folgd. nachzusehen.

Der Zweck der fabrikmässigen Bereitung des Biersteins ist, den Brauprocess zu vereinfachen, die Anlage von Brauereien weniger kostspielig zu machen, die Darstellung von Bier zu ermöglichen unter Verhältnissen, wo sie sonst nicht möglich sein würde. Bei der Anlage einer Brauerei nehmen die Einrichtungen, Apparate und Utensilien zur Gewinnung der Würze das meiste Capital in Anspruch, und bei dem Bierbrauen verursacht die Darstellung der Würze den grössten Kostenaufwand. Zur Verarbeitung des Biersteins auf Bier hat man, ausser einem geeigneten Gährlocale, nur Bottiche, Fässer und Hefe nöthig und selbst die letztere wird überflüssig bei der Verwendung von hefehaltigem Bierstein, der ebenfalls zu haben ist. Malzlocal, Darre, Meischvorrichtung, Pfannen und Kühlen fallen gänzlich fort. Am besten eignet sich der Bierstein zur Darstellung von Porter und ähnlichen nicht feinen Bieren. In Bezug auf die Benutzung des Getreidesteins in heissen Klimaten, wo die Operationen des Malzens, Meischens und Kühlens nicht wohl ausführbar sind, muss man indess berücksichtigen, dass sich sorgfältig bereitete Biere in diesen Klimaten leichter aufbewahren lassen, als sich in denselben eine Biergährung leiten und junges Bier pflegen lässt, und für die Schifffahrt wird das Fabricat auch nicht den Nutzen haben, von welchem man geredet hat, da es offenbar bequemer ist, fertiges Bier zu Schiffe zu nehmen als den Getreidestein und das erforderliche Wasser. Auch kann nur der, welcher die Bewegung eines Schiffes auf einer einigermaassen hoch gehenden See niemals gefühlt hat, es für möglich halten, dass eine Gährung auf dem Schiffe gehörig zu leiten sei und so verlaufen werde, dass ein klares Product resultire. *O.*

Bierwürze s. Bier (S. 1041).

Biformen hatte Lallemand einen Kohlenwasserstoff genannt, den er durch Zersetzung von aus Thymianöl erhaltenen Producten bekam, weil er für denselben die Zusammensetzung $C_4 H_8$ annahm; bei wiederholter Untersuchung zeigte es sich, dass dieser Kohlenwasserstoff $C_6 H_6$, d. h. Propylengas sei. *Fe.*

Biimide nennt Gmelin die Imide oder secundären Amide einer zweibasischen Säure: A″HN (s. Bd. I, S. 693).

Bildstein, syn. Agalmatolith (Bd. I, S. 375).

Bilicholinsäure s. bei Bilin unter Galle und bei Cholinsäure.

Bilifellinsäure, syn. mit Gallensäure (s. d. Art oder Choleïnsäure von Demarçay).

Bilifulvin nennt Berzelius den rothen Gallenfarbstoff (s. Galle und Gallenfarbstoff).

Bilifulvinsäure s. Bilifulvin unter Galle und Gallenfarbstoff.

Bilin nennt Berzelius die Substanz, welche er als den Hauptbestandtheil der Galle betrachtet (s. Galle).

Biliphaeïn nennt Heintz den dunkelbraunen, in den Gallensteinen enthaltenen und darin, wie es scheint, an Kalk gebundenen Farbstoff (s. Gallensteine u. Gallenfarbstoff).

Biliverdin nennt Berzelius den grünen Gallenfarbstoff (s. d. Art. und Galle).

Bilsensäure nennt Peschier eine von ihm im Bilsenkraut (*Hyoscyamus niger*) aufgefundene nach seiner Meinung neue, aber nicht weiter untersuchte Säure, deren Eigenthümlichkeit in keiner Weise nachgewiesen ist.

Bilsensamenöl, das ausgepresste fette Oel von *Hyoscyamus niger* gehört zu den trocknenden Oelen.

Bimsstein, *Pumex, Pumice, Ponce, Obsidienne scoriforme.* Dieses vulcanische Product von poröser, blasiger oder schaumiger Beschaffenheit, welches auch zum Theil gleichlaufend- oder verworren faserig, aber nicht krystallinisch erscheint, kleinmuscheligen bis ebenen Bruch hat, wird als eine Abänderung des Obsidian angesehen, insoweit man dies nach dem Vorkommen, den Uebergängen in Obsidian, nach den Bestandtheilen und nach dem ähnlichen Verhalten bei Glasflüssen beurtheilen kann. Er ist weiss bis grau, gelblich, bräunlich, schwärzlich, durchscheinend bis an den Kanten, hat Glasglanz, zum Theil wachsartigen, bei faseriger Bildung seidenartigen, die Härte = 5,0, das specif. Gewicht = 2,19 bis 2,23, schwimmt durch die in den Poren eingeschlossene Luft auf dem Wasser, ist sehr spröde und fühlt sich rauh an. Vor dem Löthrohre ist er bald schwerer, bald leichter, zum Theil unter Aufblähen zu weissem Email schmelzbar und enthält als Verschmelzungsproduct verschiedener Silicate die Bestandtheile Kieselsäure (70 bis 80 Proc.), Thonerde (10 bis 20 Proc.), Kali, Natron, Kalk und Magnesia, Eisen- und Manganoxyde, zum Theil auch etwas Wasser (letzteres wie es scheint nicht als wesentlichen Bestandtheil)

Digitized by Google

sehr wechselnden Mengen. Der Bimsstein findet sich für sich oder als imsteinporphyr mit ausgesonderten Sanidinkrystallen, als Lava mit bsidian, gewöhnlich die obere Masse bildend, als Auswürfling in onglomeraten und Tuffen, mit Trachyten u. s. w., wie auf den Liparihen Inseln, auf den griechischen Inseln Milo und Santorin, auf Teneffa, auf den Azoren, in der Rheingegend bei Neuwied, im Brohlthal, ei Marburg in Hessen, auf Island, in Mexico, Columbien, in Unarn, in der Auvergne u. s. w. und wird vielfach, namentlich zum Abhleifen von Metallen u. dergl. verbraucht. *K.*

Binarkies, syn. mit **Strahlkies**.

Binartheorie ist die Hypothese genannt, nach welcher die äurenhydrate als Wasserstoffverbindungen anzusehen sind, welche erbindungen in Salze übergehen, indem Metall hier den vertretbaren Vasserstoff ersetzt (s. unter **Säuren** und **Salze**).

Binellisches Wasser s. **Aqua Binelli** (Bd. II, S. 158).

Binnit heisst ein orthorhombisch krystallisirendes Mineral aus em Binnenthale in den Walliseralpen in der Schweiz, welches in dem veissen körnigen Dolomit eingewachsen vorkommt, selten deutliche rismatische Krystalle bildet, öfterer dagegen breite schilfartige, naelförmige bis faserige Krystalloïde, auch derb auftritt, sehr spröde und erbrechlich ist. Stahlgrau bis eisenschwarz oder bis licht bleigrau, tark metallisch glänzend, undurchsichtig; Strich röthlichbraun, Härte = 2,5 bis 3,0, specif. Gewicht = 5,0 bis 5,5. Die wesentlichen Bestandheile sind Blei, Arsen und Schwefel, nur sind die Mengenverhältnisse on **Damour**, **Sartorius v. Waltershausen**, **Stockar-Escher**, **Naon** und **Uhrlaub** abweichend gefunden worden und dadurch mancher Zweifel über diese Species entstanden. **Damour** nämlich analysirte ein graues metallisches Mineral[1]), undeutlich krystallinische oder derbe Partien des Binnit, fand nebenbei tesserale Krystalle von ähnlicher Farbe und glaubte, diese seien dieselbe Substanz. Deshalb benannte er ein tesseral krystallisirendes Mineral **Dufrénoysit** und vindicirte ihm als Bestandtheile die des Binnits, entsprechend zufolge seiner Analyse, der Formel $2\,PbS\,.\,AsS_3$. Später fand **Sartorius v. Waltershausen**, dass in dem Dolomit ein tesserales Mineral vorkomme, aber anders zusammengesetzt sei, als es **Damour** angegeben hatte, dass dagegen ein ähnlich aussehendes graues bis eisenschwarzes Mineral viel häufiger enthalten sei, welches orthorhombisch krystallisirt und die Bestandtheile PbS und AsS_3 enthalte. Ihm, wie **Damour**, war der in der Schweiz gebräuchliche Name Binnit unbekannt und er nannte nun das orthorhombische **Skleroklas**, den Namen Dufrénoysit für das tesserale belassend. Seine Analysen liessen ihn aber finden, dass die Bestandtheile PbS und AsS_3 nicht immer den von **Damour** gefundenen Verhältnissen entsprechen und so nahm er an, dass zwei isomorphe Mischungen, $PbS\,.\,AsS_3$ und $2\,PbS\,.\,AsS_3$, das orthorhombische Mineral in wechselnden Mengen zusammensetzen und bald mehr von dem einen, bald mehr von dem anderen darin enthalten sei. Diese beiden Theile unterscheidet er nun als Skleroklas = $2PbS\,.\,AsS_3$ und als **Arsenome-**

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] T. XIV, S. 379.

lan = $PbS . AsS_3$. Die somit entstandene Verwirrung der Namen wurde weiter vermehrt, indem Descloizeaux und Damour jetzt den Namen Dufrénoysit dem orthorhombischen Minerale gaben und das tesserale Binnit nannten, während es allein richtig ist, Binnit das orthorhombische zu nennen, welchen Namen ihm D. F. Wiser vor Allem gab, Dufrénoysit aber das tesserale zu nennen, wie Damour es zuerst benannte. Die Zusammensetzung des Binnit unterliegt einigen Schwankungen, soviel steht jedoch fest, dass es wesentlich aus PbS und AsS_3 besteht, während der tesserale Dufrénoysit wesentlich Cu, As und S enthält [1]). *K.*

Binopiammon oder **Biopiammon** s. **Opiammon** (1ste Aufl. Bd. V, S. 702).

Biogen nennt Desor [2]) die eiweissartige Flüssigkeit, welche in den Eierstockeiern niederer Thiere (namentlich in denen von *Ascidia rustica*) den Dotter umgiebt.

Biotin, Biotina, syn. mit **Anorthit** (s. unter Oligoklas).

Biotit, Magnesiaglimmer, einachsiger Glimmer, Hexagonglimmer, rhomboëdischer Talk-Glimmer, Meroxen, *Mica à un axe de double refraction*, hexagonal Mica, Magnesia Mica. Die verschiedenen mit dem Namen Glimmer benannten Minerale lassen sich nach dem optischen Verhalten, auf welches der französische Physiker Biot zuerst aufmerksam machte, und nach den Bestandtheilen unterscheiden, und unter diesen hat Hausmann Biotit den optisch einachsigen Magnesiaglimmer genannt. Von ihm sind zunächst andere Magnesiaglimmer zu unterscheiden, welche optisch zweiachsige bei gleicher chemischer Beschaffenheit sind. Der Biotit krystallisirt hexagonal und bildet meist tafelartige Krystalle, welche mit der Basisfläche die Flächen des hexagonalen Prisma ∞R oder die Flächen eines spitzen Rhomboëders $R = 73^0$ zeigen, also sechsseitige Tafeln mit geraden oder mit abwechselnd schiefen Randflächen darstellen. In der Turmalinzange zeigen hinreichend dünne Blättchen ein System kreisförmiger Ringe. Die Krystalle sind auf- und eingewachsen, mehr oder weniger deutlich, meist blätterige Krystalloide, mannigfach gruppirt und verwachsen zu Massen mit krystallinisch blätteriger bis schuppiger Absonderung. Sehr vollkommen spaltbar, parallel den Basisflächen, der Bruch darum nicht wahrnehmbar. Er ist gewöhnlich dunkel gefärbt, grün, braun bis schwarz, selten lichter, auf Krystallflächen ist Glasglanz, zum Theil wachsartiger, auf den Spaltungsflächen Perlmutterglanz, zum Theil halbmetallischer, bemerkbar; gewöhnlich erscheint er undurchsichtig, dünne Blätter sind durchscheinend bis durchsichtig; der Strich ist licht grünlichgrau bis weiss; Härte = 2,5 bis 3,0, specif. Gewicht = 2,8 bis 3,0; er ist milde und in dünnen Blättchen elastisch biegsam. Vor dem Löthrohr ist der Biotit meist schwierig zu graulichem, schwärzlichem oder grünlichem Glase schmelzbar und zeigt mit Borax zusammengeschmolzen Reaction auf Eisen, im Kolben giebt er oft etwas Wasser und Spuren von Fluor. In Salzsäure ist er wenig, dagegen

[1]) Kenngott's Uebers. 1844 — 49, S. 250; 1854, S. 134; 1855, S. 107 u. 108; 1856 — 57, S. 157; Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XCVII, S. 115; Bd. C, S. 539; Annal. d. min. T. VIII, p. 386. — [2]) Sillim. Amer. Journ. [2.] VII, p. 395.

Digitized by Google

in Schwefelsäure vollständig zersetzbar, die Kieselsäure in Form weisser, perlmutterartig glänzender Blättchen ausscheidend.

Vom Biotit und dem chemisch gleichen Phlogopit (dem optisch zweiachsigen Magnesiaglimmer) sind zahlreiche Analysen vorhanden, welche zum Theil namhafte Verschiedenheiten ergeben haben. Aus ihnen hat sich aber mit grösster Wahrscheinlichkeit herausgestellt, dass die Zusammensetzung des Biotit der Formel $3 RO . SiO_3 + m (R_2O_3 . SiO_3)$ entspricht, worin RO vorherrschend Magnesia mit Kali und Eisenoxydul, R_2O_3 aber vorherrschend Thonerde mit Eisenoxyd darstellt. Ausser diesen enthalten sie abwechselnd geringe Mengen von Kalk, Manganoxyden, Chromoxyd und Wasser, welches aber nicht wesentlich dazu zu gehören scheint, während etwas Fluor als Vertreter des Sauerstoffes bemerkt worden ist [1]).

Der Biotit erscheint selten als wesentlicher Gemengtheil von Gebirgsarten, so im Miascit, öfter neben und für andere Glimmer, auf Lagern, Gängen, eingewachsen, an verschiedenen Fundorten, und wird bei mangelnder optischer Bestimmung oft mit dem Phlogopit verwechselt. Besonders schöne Krystalle sind die von Monroe in New-York in Nordamerika, auch die vom Baikalsee, von Korosulik in Grönland; die in Auswürflingen des Vesuvs u. a. lassen sich deutlich als Biotit erkennen. *K.*

Birkenblätter (v. *Betula alba*) enthalten ätherisches Oel (nach Grossmann 0,3 Proc.), Gerbstoff und einen bittern gelben Farbstoff.

Birkencamphor s. **Betulin.**

Birkenharz s. **Betuloretinsäure.**

Birkenholz. 100 Thle. trockenes Holz geben, nach Karsten, 0,25 bis 0,3 Asche, nach Berthier 1,0; nach Letzterem enthält die Asche in 100 Thln. 16 lösliche und 84 unlösliche Salze. Witting [2]) hat die Asche von Birkenholz analysirt, das auf verschiedenem Boden gewachsen war; I. von Birkenholz von einer palagonitschen, aus verwitterten vulkanischen Gebirgsmassen entstandenen Erde, von Akureyri auf Island; II. von Holz von einem sterilen Kalkboden, der Muschelkalkformation angehörend, von Morschen in Kurhessen; III. von Holz von einer sandreichen, der Sandsteinformation angehörenden Erde, von Marburg in Kurhessen.

	I.	II.	III.
Kali	12,8	5,7	14,8
Natron	1,6	1,2	2,8
Kalk	26,7	46,9	—
Magnesia	2,2	1,7	11,8
Thonerde	1,4	0,4	—
Eisenoxyd	0,8	0,4	—
Manganoxyd	Spuren	1,7	3,8
Schwefelsäure	0,02	—	2,8

[1]) Rammelsberg's Handwörterb. d. chem. Theils d. Mineralogie. — Glimmer und die Supplemente Bd. I, S. 60; Bd. II, S. 56; Bd. III, S. 48; Bd. IV, S. 75; Bd. V. S. 115. — Kenngott's Uebers. d. mineral. Forschungen, 1844 — 1949, S. 95; 1850 — 1851, S. 70; 1853, S. 64; 1854, S. 74; 1855, S. 47.

[2]) Keller's u. Tiedemann's nordamer. Monatsschrift f. Natur- u. Heilkunde, Heft V u. VI; Pharm. Centralbl. 1851, S. 404. Hier sind zugleich die Analysen der Bodenarten angegeben.

	I.	II.	III.
Kieselerde . . .	2,9	1,5	4,0
Kohlensäure . .	18,8	24,6	12,9
Phosphorsäure .	8,1	4,2	16,6
Wasser	4,1	7,1	9,8
Kohle	0,6	0,4	0,5
Sand	19,8	2,4	4,7

Fe.

Birkenöl, ätherisches. Es scheint, dass die verschiedenen Theile der Birke ätherisches Oel enthalten.

Ein ätherisches Birkenblätteröl wird, nach Grassmann [1], durch Destillation der jungen Blätter und der Knospen der *Betula alba* mit Wasser gewonnen. Es ist frisch bereitet farblos, färbt sich aber an der Luft allmälig gelb, es zeigt den eigenthümlichen balsamischen Geruch des eben entwickelten Birkenlaubes, und einen anfangs milden und süsslichen, hintennach balsamischen und brennenden Geschmack. Bei + 14° C. ist es dünnflüssig, bei 0° C. wird es dickflüssig, und erstarrt bei — 10° C. zu einer festen, nicht krystallinischen Masse. Es löst sich in Alkohol leichter als in Aether; Wasser soll dem Oel ein Stearopten (?) entziehen.

Ein ätherisches Birkenrindenöl aus der Rinde der zähen Birke (*Betula lenta*), einem in Nordamerika einheimischen Baum, durch Destillation mit Wasser erhalten, soll mit dem Gaultheriaöl (s. d. A.) identisch sein; es ist nicht fertig gebildet in der Rinde enthalten, sondern entsteht, ähnlich wie Senföl und Bittermandelöl, aus einer krystallinischen, geruchlosen Substanz, dem Gaultherin (s. d. A.) durch Einwirkung eines Ferments unter Einfluss von Wasser (Procter [2]).

Fe.

Birkenöl, brenzliches, s. Birkentheer.

Birkenrinde. Die weisse, leicht sich ablösende Epidermis der Birkenrinde enthält, nach Gaultier, Harz, Gerbsäure, Extractivstoffe und Asche, welche letztere hauptsächlich Eisenoxyd, Kieselsäure und Kalk enthalten soll.

Die ganze Birkenrinde ist früher unvollständig von John [3]) untersucht (sie enthält nach ihm $^1/_3$ Harz, ausserdem Gerbstoff, weshalb sie sowohl zum Gerben von Leder, als zum Schwarzfärben, namentlich von Seide, verwendet wird), später von Stähelin und Hochstetter [4]), welche mittelst verschiedener Lösungsmittel einzelne amorphe Stoffe daraus dargestellt haben, deren Eigenthümlichkeit aber nicht hinreichend erwiesen ist. Die rothbraune Borke von dem unteren Stamm eines alten Baumes, in welcher sich eine weisse, harzartige Substanz durch das Gesicht erkennen lässt, giebt für sich an Wasser kaum lösliche Bestandtheile ab, wenn sie nicht vorher mit Aether behandelt war. Zur Trennung der einzelnen Körper ward sie nach einander mit Aether, mit Alkohol, und zuletzt mit wässerigem Kali behandelt.

Wird die trockene Rinde mit Aether behandelt, so zieht dieser ein beim Verdampfen als gelbe amorphe Masse zurückbleibendes Harz aus, dem kochendes Wasser eine geringe Menge einer gelben Substanz ent-

---

[1]) Repertor. d. Pharm. Bd. XXXIII, S. 337. — [2]) Amer. Journ. of pharm. Jan. 1844; Repert. d. Pharm. Bd. XC, S. 211. — [3]) Repert. d. Pharm. Bd. XXXIII, S. 327. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 79.

Digitized by Google

zieht; das zurückbleibende Harz hat die Zusammensetzung = $C_{40}H_{30}O_4$, dieselbe wie die Sylvinsäure; es ist gelblich weiss, amorph, geruch- und geschmacklos, es löst sich schwer und nur in heissem Alkohol, leichter in Aether, es schmilzt bei höherer Temperatur und entwickelt beim stärkeren Erhitzen einen schwach aromatischen Geruch. Von verdünnten Alkalien wird es nicht gelöst.

Der Farbstoff wird erhalten, wenn man die mit Aether erschöpfte Birkenrinde mit Alkohol behandelt, und dem beim Abdampfen bleibenden braunen Rückstand durch Einwirkung von Aether zuerst alles darin Lösliche entzieht; der Rückstand wird dann in wenig Alkohol gelöst und allmälig unter Umrühren heisses Wasser zugesetzt. Der Farbstoff scheidet sich hierbei als rothbrauner Niederschlag ab, welcher bei der Elementaranalyse Zahlen giebt, die der Formel $C_{20}H_8O_8$ entsprechen. Diese in Wasser und auch in Alkohol unlösliche Substanz zeigt alle Eigenschaften des aus Fichtenrinde dargestellten Phlobaphen [3]) (s. 1ste Aufl. Bd. VI, 226).

Durch Ausziehen der mit Alkohol und Aether erschöpften Birkenrinde mit verdünntem Alkali und Fällen der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure wird ein rothbrauner Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{20}H_9O_9$ erhalten; frisch gefällt, ist er in Wasser und in Essigsäure löslich; einmal getrocknet, löst er sich auch beim Sieden nicht mehr in diesen Flüssigkeiten, auch in Mineralsäure ist er unlöslich, in Alkohol löst er sich schwer, leichter in verdünnten Alkalien; Kalk- und Barytsalze fällen die ammoniakalische Lösung vollständig, der Niederschlag ist rothbraun. *Fe.*

Birkensaft, Birkenwasser, wird in ähnlicher Weise wie der Ahornsaft (s. Bd. I, S. 383) durch Anbohren der Stämme von *Betula alba* im Februar und März erhalten. Eine mittlere Birke soll etwa 8 Liter Saft geben (Geisseler). Dieser Saft enthält hauptsächlich Zucker, ausserdem stickstoffhaltende Substanzen und verschiedene Salze, darunter auch saures weinsaures Kali; er wird an der Luft sehr schnell sauer und geht leicht in Gährung über. Man verwendet den Saft in einzelnen Gegenden, z. B. am Harz, in Kur- und Liefland, zur Darstellung einer weinigen Flüssigkeit, besonders eines moussirenden Weines; man kocht den frischen Saft alsbald ein unter Zusatz von Zucker oder Honig, setzt die Masse durch Zusatz von Hefe in Gährung, und füllt die Flüssigkeit, sobald die Hauptgährung vorüber ist, zur Nachgährung in Flaschen, wo dann diese langsam stattfindet, so dass die Flüssigkeit in der gut verstopften Flasche mit Kohlensäure übersättigt wird, und beim Oeffnen der Flaschen stark moussirt [1]). *Fe.*

Birkenschwamm. Nach J. Wolff [2]) enthält der Birkenschwamm Holzfaser, Phlobaphen, Fett, Bitterstoff, unkrystallisirbaren Zucker, Gerbstoff, Aepfelsäure, Weinsäure und Citronsäure; die letzteren drei Säuren sind, nach ihm, die früher als Schwammsäure und Boletsäure (s. d. Art.) bezeichneten Körper. Der Schwamm enthält 15,3 Proc. Wasser und 1,2 Proc. Asche, welche letztere in 100 besteht, aus: Kali 5,0; Natron 4,1; Kalk 48,8; Magnesia 5,5; Thonerde 3,1; Eisen-

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. VII, S. 484. — [2]) Vierteljahrschrift f. prakt. Pharm. Bd. III, S. 1.

Digitized by Google

oxyd 1,6; Schwefelsäure 4,4; Chlor 0,6; Phosphorsäure 15,6; Kieselsäure 4,7; Kohlensäure 15,9. *Fe.*

Birkentheer, Dagged, schwarzer Degen, schwarzer Doggert oder Deggelt, Birkentheeröl. In Russland und anderen nördlichen Ländern wird die Rinde der weissen Birke zur Darstellung des Theers bei der Verkohlung einer Art absteigenden Destillation unterworfen; indem man sie in 20 bis 25 Fuss tiefen Gruben, die sich nach unten verengen und dort Abflussröhren haben, fest einstampft, zuerst mit Stroh und dann mit einer Decke von Rasen und Erde bedeckt, in welch letzteren Löcher angebracht sind, die zum Anzünden und zum Reguliren des Zuges wie bei den Kohlenmeilern dienen. Die Rinde giebt hier 60 bis 70 Proc. Theer, welcher ausser brenzlichen ölartigen Producten auch Betulin enthält; er ist braunschwarz, ziemlich dikflüssig, von eigenthümlichem Geruch, dient zum Anstreichen von Holz u. s. w., namentlich zum Einschmieren des sogenannten Juchten- oder Juftenleders, und dann auch als Wagenschmiere, weil er selbst bei starker Kälte nicht merklich an Flüssigkeit verliert.

Durch Destillation des Theers wird ein braunes, stark riechendes und sauer reagirendes Oel erhalten. Bei der Rectification desselben geht bei etwa 100° C. zuerst hauptsächlich ein flüssiger Kohlenwasserstoff über von der Zusammensetzung des Terpentinöls gemengt mit sauerstoffhaltendem Oel, dessen Menge immer zunimmt, so dass der Sauerstoffgehalt des ganzen Destillats von 1 bald auf 7 und mehr Procent steigt, während der Kohlenstoffgehalt, der anfangs 87 Proc. betrug, umgekehrt abnimmt. Durch Waschen des Destillats mit Kalilauge, wodurch es seine saure Reaction verliert, Destillation, mehrmaliges Behandeln mit Kalkwasser und Rectificiren in einem Kohlensäurestrom wird endlich ein farbloses Oel erhalten, dessen Zusammensetzung dieselbe wie die des Terpentinöls ist $= C_{20}H_{16}$; es riecht auch dem Terpentinöl ähnlich, aber angenehmer als dieses, und weniger stark, zugleich an Birkenrinde erinnernd; es hat ein specif. Gewicht $= 0{,}87$ bei 20° C., ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; es siedet bei 156° C., das specif. Gewicht des Dampfes ist $=$ 5,2 gefunden (berechnet auf 4 Vol. zu 4,8). Bei — 16° C. setzt das Oel etwas Stearopten ab. Es absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff, und verwandelt sich dabei unter Abscheidung von wenig Kohlensäure in eine harzartige Masse. Das Oel absorbirt 32 Proc. Chlorwasserstoffgas, ohne aber eine krystallisirbare Verbindung zu bilden. Durch Erhitzen mit dem 8- bis 10fachen Volumen verdünnter Salpetersäure wird es unter Entwickelung von Blausäure oxydirt, es bilden sich zwei harzartige saure Körper, beide in Alkohol löslich, aus welcher Lösung der eine sich als körnige Masse abscheidet, während eine röthliche Substanz gelöst bleibt; beide Harze verbinden sich mit Basen.

Das Betulin ($C_{40}H_{32}O_3$; S. 1028) kann der Zusammensetzung nach aus diesem Camphen durch Oxydation entstehen, auf künstlichem Wege es daraus darzustellen, gelang aber bis jetzt nicht (Sobrero[1]). *Fe.*

Birkenwasser s. Birkensaft.

---

[1]) Journ. de pharm. et chim. T. II, p. 207; Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 121. Sobrero hat hier das specifische Gewicht des Dampfes in Folge eines Schreibfehlers zu 5,3 berechnet.

Digitized by Google

Birkenwein s. **Birkensaft.**

Birnen. Die Frucht von *Pyrus communis* enthält die gewöhnlichen Bestandtheile der Früchte: Zucker, Oel, Pektin und Pektinsäure, Aepfelsäure, Aschenbestandtheile, Eiweiss u. s. w.; manche Sorten wenigstens enthalten unstreitig auch Gerbsäure. Vor dem Reifen sollen die Birnen auch Stärkmehl enthalten, doch zeigt sich, nach Berzelius, nicht die blaue Färbung auf Jodzusatz. Der ausgepresste Birnsaft enthielt, nach Versuchen von Faisst und Marx in den Jahren 1849 und 1857, bei verschiedenen Sorten reifer Birnen übereinstimmend 7 bis gegen 12 Proc. an trockenem Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$). Wolff[1]) erhielt (1856) bei der Analyse von 10 Birnensorten 8 bis 11 Proc. Zucker und im Ganzen 16,0 bis 24,0 trockene Substanz auf 84,0 bis 76,0 Wasser. Lenssen und Seelheim[2]) erhielten 1854 und 1855 bei der Rothbirne 7,0 bis 7,9 Zucker und 83,0 bis 83,9 Wasser. Die Durchschnittsresultate von Wolff (I) und von Lenssen und Seelheim (II) sind folgende:

	Wasser.	Trockene Subst.	Unlösliche Subst.	Im Saft gelöste Subst.	Zucker.	Pektin Eiweiss u. Salze etc.	freie Säure.
I.	80,0	20,0	6,5	13,4	9,3	3,0	0,6
II.	83,5	16,5	4,6	11,9	7,5	4,1	0,04

Die abgenommenen Früchte reifen beim Liegen nach; bei zu langem Liegen nimmt aber der Zuckergehalt und dann auch der Wassergehalt ab. Bérard erhielt:

	Reif u. frisch gebrochen:	Mürbe	Weich nach zu langem Liegen.
Wasser	86,3	83,9	62,7
Zucker	6,5	11,5	8,8
Gummi etc. . .	3,2	2,0	2,6
Aepfelsäure . .	0,1	0,1	0,6
Chlorophyll . .	0,08	0,02	0,04
Eiweiss etc. . .	0,1	0,3	0,2
Kalk	0,03	0,04	0,05

Die frischen Birnen enthalten, nach Th. Richardson[3]), 0,4 Proc. Asche; 100 Thle. desselben enthalten: Kali 54,7; Natron 8,5; Kalk 8,0; Magnesia 5,2; Schwefelsäure 5,7; Kieselerde 1,5; Phosphorsäure 15,3; Phosphorsaures Eisenoxyd 2,0. *Fe.*

Birnenessenz. Birnenöl, *Jargonell-pear oil.* Mit diesem Namen hat man eine verdünnte weingeistige Lösung von essigsaurem Amyloxyd bezeichnet, welche auffallend den Geruch und Geschmack nach Bergamottbirnen zeigt, und deshalb zum Aromatisiren von Zucker und dergleichen angewandt ist.

Man löst 15 Thle. essigsaures Amyloxyd (s. d. unter Essigsäure), welches frei von Fuselöl sein muss, und 1,5 Thl. essigsaures Aethyloxyd in 100 bis 120 Thln. fuselfreien Weingeist. *Fe.*

Birnenöl s. **Birnenessenz.**

---

[1]) Dingler's Journ. Bd. CXL, S. 319; Chem. Centralbl. 1857, S. 13.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 231. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, Anhang.

Digitized by Google

Bisam, syn. Moschus.

Bisam, künstliches, s. unter Bernsteinöl S. 980.

Bismäthyle s. unter Wismuth organ. Radicale.

Bismuth, syn. Wismuth.

Bismuthaurit s. Wismuth-Gold.

Bismuthin, syn. Wismuthglanz.

Bismuthit s. Wismuthspath.

Bismutit s. Wismuthspath.

Bissa-Bol, ein der Myrrhe ähnliches arabisches Gummiharz (Vauglan[1]).

Bissen, Boli nannte man früher in den Apotheken mehr oder weniger grosse Kugeln von der Grösse einer Erbse bis zu der einer kleinen Faust, welche aus sehr steifer Latwerge, aus Pulver mit Honig oder mit einem Extract angeknetet, geformt waren.

Bister[2]) nennt man eine braune Farbe, die in der Wassermalerei Anwendung findet und aus Glanzruss gewonnen wird.

Man wählt unter dem Glanzruss die dichtesten, am meisten erhitzten und dadurch trockensten Stücke aus, pulvert dieselben und zerreibt das Pulver sorgfältigst mit Wasser, lässt dasselbe sich völlig klären und giesst es ab. Dadurch sind die meisten in Wasser löslichen Salze, namentlich kohlensaures und essigsaures Ammoniak sowie auch ein Theil der brenzlichen Oele entfernt. Man übergiesst noch einige Male mit siedendem Wasser, um dies Extrahiren möglichst vollständig zu bewirken. Dann rührt man das feine Russpulver in kaltem Wasser auf, giesst die trübe Flüssigkeit nach 5 Minuten in ein anderes Gefäss, wiederholt dies noch zweimal nach Verlauf derselben Zeit und lässt dann die trübe Flüssigkeit sich ganz klären. Den Absatz versetzt man mit etwas Gummi arabicum und trocknet die so erhaltene Farbe, welche der chinesischen Tusche sich ähnlich verhält, nur braun statt schwarz ist. F.

Bisuccinamid s. Succinimid unter Bernsteinsäureamide.

Bittererde s. Magnesia.

Bitterfenchelöl, das ätherische Oel von Bitterfenchel (*Phellandrium aquaticum*) s. unter Fenchelöl.

Bitterkalk, Bitterkalkspath, Bitterkalkstein, Bitterspath, Braunspath, Braunkalk, Perlspath, Rautenspath, Dolomit, Miemit, Tharandit, Gurhofian, Konit, Eisenbitterkalk, Eisenbraunkalk, Eisenbitterspath, Rauhkalk, Stinkdolomit.

---

1) Pharm. Journ. and Transact. T. XII, p. 227; Pharm. Centralbl. 1852, S. 941.
2) Dingler's polyt. Journ. Bd. XI, S. 508 u. Bd. XXVI, S. 176.

Digitized by Google

Stinkbitterkalk, Bitterkalkmergel, Talkspath, makrotypes Kalk-Haloid, eumetrischer Karbonspath, dimerischer Karbonspath, *Chaux carbonatée magnesifère, Chaux carbonaté ferro-manganesifère, Dolomie, Pearl-Spar, Bitter-Spar.* Diese Mineralspecies krystallisirt hexagonal, rhomboëdrisch, isomorph oder homöomorph mit dem Kalkspath oder Calcit, die Grundgestalt ist ein stumpfes Rhomboëder, R = 106° 18′ (im Mittel). Die Krystalle zeigen vorzüglich Rhomboëder R, oder spitzere und stumpfere in Combinationen, woran auch oft die Basisfläche 0 R und das hexagonale Prisma ∞ R vorkommen. Das Rhomboëder R gewöhnlich mit mehr oder weniger sattelförmig gebogenen Flächen, $^1/_2$R′ öfter linsenförmig ausgebildet. Die Krystalle sind auf- und eingewachsen, einzeln und gruppirt, verwachsen zu kugeligen, halbkugeligen, traubigen, nierenförmigen, zelligen u. a. Gestalten, auch derb, Massen mit krystallinisch-körniger Absonderung bildend, die oft löcherig und porös, zuckerartig sind, auch dicht und erdig. Spaltbar parallel R, die Spaltungsflächen meist gekrümmt; Bruch muschelig, uneben, splitterig und erdig. Farblos, weiss, grau, gelb und anders gefärbt, meist licht, glasartig glänzend, oft perlmutterartig bis wachsartig, glänzend bis matt, durchsichtig (selten) bis undurchsichtig, Strich weiss oder graulich. Härte = 3,5 bis 4,5, die Dichte durch kieselige Beimengung auch bis 5,5, spröde, specif. Gewicht = 2,8 bis 3,0. Die chemische Constitution wird am besten durch die Formel $(Ca, Mg)O . CO_2$ ausgedrückt, welcher keine bestimmte Procentzahl entspricht, oder im Mittel durch $CaO . CO_2 + MgO . CO_2$. Die sehr zahlreichen Analysen haben bedeutende Schwankungen der beiden Hauptbestandtheile ergeben, wodurch einerseits Uebergänge in den Calcit, andererseits in den Magnesit gebildet werden, welche gleichzeitig mit Schwankungen in den Winkeln verbunden sind. Ausser Kalk und Magnesia kommen noch öfters Eisen- und Manganoxydul als stellvertretende Bestandtheile in untergeordneten Verhältnissen dazu, auch sind Beimengungen verschiedener Art nicht selten. Ganze Stücke mit Salzsäure befeuchtet zeigen kein oder nur sehr schwaches Brausen, wogegen der Bitterkalk als Pulver in erwärmter Säure vollkommen mit Brausen löslich ist; die Auflösung giebt mit Schwefelsäure einen bedeutenden Niederschlag von Gyps, die Magnesia lässt sich, nach Entfernung desselben durch Filtration, durch phosphorsaures Natron mit Zusatz von Ammoniak fällen. Vor dem Löthrohre ist der Bitterspath unschmelzbar und brennt sich kaustisch. Das sehr feine Pulver einige Minuten auf Platinblech über der Spiritusflamme geglüht, bleibt locker, sich während des Glühens etwas aufblähend. — Der Bitterkalk kommt häufig vor und bildet als krystallinisch-körniges bis dichtes Aggregat (Dolomit vorzugsweise genannt) Gebirgsmassen, oder Lager, Gänge und Stöcke in anderen. Krystallisirt findet er sich an verschiedenen Orten und wird nach dem verschiedenen Aussehen und den vorkommenden Nebenbestandtheilen oder Beimengungen verschieden benannt. *K.*

Bitterkeit. Eigenthümliche Empfindung der Geschmacksorgane, die vorzugsweise mit dem hintern Theile der Zunge und im Gaumen wahrgenommen wird und länger andauert als jeder andere Geschmack. Im Gegensatz zur Süssigkeit erzeugt die Bitterkeit durch die Geschmacksorgane eine den Meisten unangenehme Empfindung. Der bittere Geschmack ist entweder ein sogenanntes reines Bitter, oder er ist durch

70*

Beimischung von Süss, Sauer u. a. m. modificirt und dadurch häufig noch unangenehmer, ekelerregend.

Die Bitterkeit einer Substanz weist nicht, wie der saure Geschmack, auf einen bestimmten chemischen Charakter derselben oder eines ihrer Bestandtheile hin, noch steht sie in einem nachweisbaren Zusammenhange mit den übrigen Eigenschaften eines Körpers. Sie findet sich vorzugsweise in dem Pflanzenreiche und dessen Producten, und eine Reihe ähnlicher Stoffe aus demselben hat den Namen der Bitterstoffe erhalten. Manche vegetabilische Basen zeichnen sich durch einen bitteren Geschmack aus. Auch viele ätherische Oele besitzen einen Geschmack, der bitter, zugleich aber brennend, scharf, aromatisch ist. Die durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene organische Substanzen entstehenden Nitroverbindungen zeigen oft einen sehr starken bitteren Geschmack. Das Thierreich liefert einen bitteren Stoff in der Galle. In der anorganischen Natur sind es unter anderen die Salze der Magnesia oder Bittererde, die einen bittern Geschmack besitzen.

Bitterklee, Fieberklee; *Herba Trifolii fibrini*. Unter diesem Namen ist das Kraut von *Menyanthes trifoliata* in der Medicin gebräuchlich. Nach der Untersuchung von Trommsdorff enthält der ausgepresste Saft desselben: einen nicht näher untersuchten extractiven Bitterstoff, Menyanthin genannt; Inulin; eine eigene stickstoffhaltige Materie; braunes Gummi; Eiweiss; Blattgrün; Aepfelsäure; essigsaures Kali. — Der Saft wird in der Heilkunde sowohl für sich, als auch zu Extract verdampft angewendet, und letzteres ist, da es keinen Gerbstoff enthält, vorzugsweise geeignet, den Eisensalzen zugesetzt zu werden.

Bittermandelöl, ätherisches oder flüchtiges, ungereinigtes oder rohes. Wir bezeichnen hier als ungereinigtes ätherisches Bittermandelöl das flüchtige Oel, wie es unmittelbar durch Destillation von bitteren Mandeln u. s. w. erhalten wird. Es enthält als Hauptbestandtheil Benzoylwasserstoff, daneben als nie fehlend und wesentlich Cyanwasserstoff.

Das Oel wird bei der Destillation von bitteren Mandeln mit Wasser erhalten, in geringerer Menge aus den Blättern von *Prunus laurocerasus*, den Blüthen, der Rinde und den Kernen von *Prunus padus*, den Blättern und Kernen von *Amygdalus persica*, den Kernen der Kirschen u. s. w; nach Wicke (s. Bd. I, S. 762). geben viele Pomaceen und Amygdaleen bei der Destillation mit Wasser das gleiche Oel. Es ist durch die Untersuchungen von Robiquet, besonders aber von Liebig und Wöhler unzweifelhaft erwiesen, dass das Oel erst bei der Einwirkung von Wasser und Emulsin durch Zersetzung des in den Pflanzenstoffen enthaltenen Amygdalins gebildet wird (s. bei Amygdalin Bd. I, S. 62); man hat sich nun vielfach gestritten, ob die Pflanzen auch schon etwas Bittermandelöl fertig gebildet enthalten. Da die Pflanzenstoffe im frischen Zustande Wasser enthalten, so kann man wohl annehmen, dass sie eine diesem Wassergehalt entsprechende, also geringe Menge Oel schon fertig gebildet enthalten, während das Oel hauptsächlich erst durch Zerfallen des Amygdalins beim Zusetzen von Wasser gebildet wird; Guibourt giebt freilich an, dass in den unversehrten Blät-

Digitized by Google

tern der Kirschlorbeeren kein Oel enthalten sei, und Lepage stimmte ihm später bei, während er früher das Gegentheil behauptet hatte.

Das Bittermandelöl wird aus bitteren Mandeln oder zuweilen aus den in grösseren Massen in den Handel kommenden Pfirsichkernen dargestellt. Diese Samen werden zuerst gestossen und kalt ausgepresst, um das fette Oel zu entfernen, sie werden dann mit kaltem oder lauwarmem Wasser (4 bis 6 Thle. auf 1 Thl. Mandeln) angerührt, und zweckmässig erst nach 24stündigem Stehen damit destillirt (s. Amygdalin). Die Destillation wird am besten mit gespannten Wasserdämpfen vorgenommen. Wird auf freiem Feuer destillirt, so ist es nothwendig, um das Anbrennen zu verhüten, die Masse vor dem Erhitzen, wie während der Destillation, zuweilen umzurühren, oder man bedeckt den Boden der Blase mit nassem Sand, und bringt darauf den Brei von Mandeln und Wasser. Man kann, um die Gefahr des Anbrennens der Masse zu vermeiden, auch den Mandelbrei, nachdem er 24 bis 48 Stunden in gelinder Wärme digerirt ist, von der Flüssigkeit abseihen, den Rückstand auspressen, mit etwas Wasser wieder anrühren und nochmals abpressen, und dann nur die Flüssigkeit destilliren.

Bei der Destillation geht nun das Oel mit dem Wasser über; die ersten Portionen des Destillats sind besonders reich an Oel, aber auch an Blausäure, und deshalb klar; das später Uebergehende ist milchig, weil es wegen seines geringeren Gehaltes an Blausäure auch weniger Oel gelöst enthält. Die Destillation wird fortgesetzt, so lange sich noch Oeltröpfchen abscheiden, oder das Wasser stark nach dem Oel riecht. Das aus dem Destillat sich zu Boden setzende Oel wird nun wie gewöhnlich von dem Wasser getrennt. Das letztere enthält immer hinreichend Oel gelöst, um die Abscheidung zu lohnen; man destillirt zu dem Ende das Wasser nochmals, wo dann das Oel mit den ersten Portionen des Wassers überdestillirt. Wenn dem Wasser vor der zweiten Destillation hinreichend Kochsalz zugesetzt wurde, so scheidet sich das Oel etwas vollständiger ab.

Die Ausbeute an ätherischem Oel ist nicht sehr gross, und sehr wechselnd; 1000 Thle. bittere Mandeln sollen etwa 7 bis 8 Thle. ätherisches Oel geben, 1000 Thle. Pfirsichkerne 3 bis 4 Thle., frische Kirschlorbeerblätter 5 bis 6 Thle., frische Rinde von *Prunus padus* etwa 3 Thle., und junge frische Blätter von *Prunus spinosa* 2 Thle. Oel.

Das rohe Bittermandelöl ist frisch bereitet nahezu farblos, färbt sich aber bald gelblich; es zeigt einen starken eigenthümlichen, angenehm aromatischen Geruch neben dem kenntlichen Geruch der Blausäure; es schmekt brennend und sinkt in Wasser zu Boden; es siedet bei ungefähr 180° C. und brennt an der Luft entzündet mit russender Flamme.

Das ätherische Bittermandelöl enthält als Hauptbestandtheil Benzoylwasserstoff, zugleich immer Cyanwasserstoff, ausserdem sind darin geringe Mengen Benzoësäure, Benzoïn und Benzimid, und vielleicht andere Produkte. Das käufliche Oel scheint zuweilen auch noch andere vielleicht isomere Oele zu enthalten, was vielleicht nur davon herrührt, dass zu seiner Darstellung andere Substanzen, z. B. Kerne von Pfirsichen, Kirschen u. s. w., angewendet sind. Wird das rohe Oel der fractionirten Destillation unterworfen, so geht mit den ersten Portionen des Destillats die Blausäure vollständig über, das zuletzt destilli-

Digitized by Google

rende Oel ist blausäurefrei; Benzoësäure, Benzoïn und Benzimid finden sich hauptsächlich im Rückstande. Die in dem Oel vorhandene Blausäure ist die alleinige Ursache seiner giftigen Wirkung; wird ihm die Blausäure durch Kalk und Eisenchlorür, durch Alkalien oder Quecksilberoxyd vollständig entzogen, so ist es nicht mehr giftig (s. Benzoylwasserstoff S. 915).

Das Bittermandelöl ward, trotz seines hohen Preises, früher in grosser Menge zu Parfümerieen verwendet, und namentlich in Paris zu dem Ende in grossartigem Massstabe fabricirt; jetzt ist es hier zum grossen Theil durch Nitrobenzol (*Huile de Mirbane* s. unter Benzol S. 873) verdrängt. Es ist begreiflich, dass bei einem so theuren Präparat öfters Verfälschungen vorkommen; Weingeist, der, in nicht zu grosser Menge zugesetzt, den Geruch des Oels nicht wesentlich verändert, leichte ätherische Oele, Nitrobenzol u. a. sind die gewöhnlichen Verfälschungsmittel; die leichte Oxydirbarkeit des Benzoylwasserstoffs und das dabei entstehende Product, die Benzoësäure, lassen das Bittermandelöl leicht von anderen Oelen scheiden, deren Geruch dann deutlicher hervortritt. Alkohol und leichte ätherische Oele geben sich durch Einwirkung auf das specifische Gewicht des Oels im Vergleich mit reinem Bittermandelöl zu erkennen; Alkohol giebt sich auch bei der Behandlung mit Salpetersäure zu erkennen: mischt man 1 Vol. des Oels mit 2 Vol. Säure von 1,42 specif. Gewicht, so zeigt sich bei reinem Oele weder eine Farbenveränderung noch eine andere merkbare Einwirkung, erst nach 3 bis 4 Tagen fängt die Bildung von Benzoësäure an, und nach und nach verwandelt sich das Ganze in eine krystallinische, später sich schön grün färbende Masse. — Enthält das Oel 8 bis 10 Proc. Alkohol, so tritt beim Schütteln mit Salpetersäure sogleich ein starkes Aufbrausen unter Entwickelung von rothen Dämpfen ein. Selbst 2 bis 3 Proc. Alkohol im Bittermandelöl lassen sich bei Anwendung von starker Salpetersäure von 1,5 durch die Entwickelung von salpetriger Säure erkennen, während die Salpetersäure sich mit reinem Oel ohne solche Einwirkung zu einer klaren Flüssigkeit mischt (Redwood [1]).

Zur Prüfung des Bittermandelöls auf seine Reinheit ist namentlich auch sein Verhalten gegen doppelt-schwefligsaure Alkalien geeignet; setzt man das Bittermandelöl zu einer erwärmten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron von 27 bis 28° B. (von 1,26 bis 1,24 specif. Gewicht), so löst das reine Oel sich vollständig zu einer klaren Flüssigkeit, während die beigemischten Oele, die nicht zu den aldehydartigen gehören, so wie Unreinigkeiten u. s. w. ungelöst zurückbleiben (Bertagnini [2]).

Das Bittermandelöl giebt bei Einwirkung anderer Körper begreiflich der Hauptsache nach dieselben Umsetzungsproducte wie reiner Benzoylwasserstoff; in manchen Fällen bedingt die Gegenwart der fremden Stoffe, namentlich die der Cyanwasserstoffsäure, die Bildung eigenthümlicher Umwandlungsproducte. Bei den Derivaten des Bittermandelöls ist es oft derselbe Fall wie bei denen des reinen Benzoylwasserstoffs, dass die Umstände ihrer Bildung nicht so vollständig bekannt sind, um sie willkürlich darstellen zu können. Manche dieser, nach Bildung und zum Theil auch nach Zusammensetzung nicht vollständig

[1]) Pharm. Journ. Trans. T. XI, p. 486; Pharm. Centralbl. 1852, S. 495.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 179 u. S. 268; Pharm. Centralbl. 1853, S. 57.

Digitized by Google

bekannten Producte sind hier aufgeführt worden, weil sie bis jetzt nur mit rohem Oel dargestellt wurden, obgleich es wahrscheinlich ist, dass sie auch aus reinem Oel erhalten werden können.

Verwandlungen des Bittermandelöls. Bei dem rohen Oel zeigt sich der gleiche Umstand wie bei dem gereinigten, dass es wahrscheinlich leicht in isomere Oele sich umwandelt, welche sich gegen manche Körper verschieden verhalten, daher unter scheinbar gleichen Umständen oft verschiedene Producte entstehen.

1. Durch Wärme wird es in ähnlicher Weise wie das reine Oel zersetzt.

2. Durch Sauerstoff. Das unreine Oel oxydirt sich an der Luft besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit eben so leicht, wie das reine; der gewöhnliche Sauerstoff geht in Berührung mit dem Oel besonders im Sonnenlicht schnell in Ozon über [1]) (s. Benzoylwasserstoff).

3. Salpetersäure, wie Manganhyperoxyd und Schwefelsäure verhalten sich gegen Bittermandelöl wie gegen Benzoylwasserstoff.

4. Schwefelsäure bildet hier wie bei Benzoylwasserstoff Bittermandelölschwefelsäure, sogenanntes Benzoylhydrat (S. 1123), und vielleicht sogenannten benzoësauren Benzoylwasserstoff (s. u.). Beim Mischen von Nordhäuser Schwefelsäure mit rohem Bittermandelöl wird nach dem Verdünnen des Gemenges mit Wasser und Abdampfen der Flüssigkeit eine halbfeste an der Oberfläche sich abscheidende Masse erhalten, welche aus Wasser umkrystallisirt alle Eigenschaften der Mandelsäure zeigt, und durch concentrirte Schwefelsäure unter Entwickelung von Kohlenoxyd zerlegt wird.

5. Durch Chlorgas, wenn es trocken ist, bildet sich auch hier Benzoylchlorid und Benzoylwasserstoff-Benzoylchlorid; bei Anwendung von feuchtem Chlorgas entsteht benzoësaurer Benzoylwasserstoff und Laurent's Stilbesilsäure (S. 1112); ob sich hier auch das sogenannte Benzoylhydrat bildet, und wie weit dieses mit dem benzoësauren Benzoylwasserstoff übereinkommt, bleibt noch zu ermitteln.

Benzoësaurer Benzoylwasserstoff; ist von Winckler entdeckt, seine Zusammensetzung ist, nach Liebig, $C_{42}H_{18}O_8$, d. i. $2 . (C_{14}H_6O_2) . C_{14}H_6O_4$. Seine Eigenschaften sind noch zu wenig bekannt, um zu entscheiden, ob er sich wirklich als eine solche Verbindung von Benzoësäure mit Benzoylwasserstoff ansehen lässt. Er entsteht bei Einwirkung von feuchtem Chlorgas auf Bittermandelöl; ob er auch bei Behandlung des Oels mit rauchender Schwefelsäure entsteht, ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Wird rohes Bittermandelöl oder Kirschlorbeeröl mit feuchtem Chlorgas gesättigt, so erstarrt das Oel nach einiger Zeit zu einer krystallinischen ziemlich festen Masse. Nach dem Auswaschen derselben mit kaltem Aether bleibt die Verbindung als ein weisses krystallinisches Pulver, oder in vierseitigen glänzenden Prismen zurück. Der benzoësaure Benzoylwasserstoff entsteht hier, indem ein Theil des Oels zu Benzoësäure oxydirt wird, welche sich im Entstehungsmoment mit einem anderen Theil des Oels vereinigt, der unverändert blieb. Er ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in kaltem Aether, aber reichlich in Alkohol. Beim Erwärmen schmilzt er, und verflüchtigt sich beim stärkeren Erhitzen unzersetzt. Beim Erwärmen

---

[1]) Vergl. auch Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 78.

mit einer weingeistigen Kalilösung wird er zerlegt, unter Bildung von benzoësaurem Kali.

Die Stilbesilsäure, Stilbesüberoxyd oder Stilbesige Säure (*Acide stilbeseux*, *Suroxyde de stilbèse*) ist von Laurent [1]) dargestellt und untersucht. Die Formel des Hydrats ist $2\,HO \,.\, C_{28}H_{8}O_{5}$. Diese Verbindung enthält die Elemente von 2 Aeq. Benzoylwasserstoff — 2 H + 3 O.

Diese Säure bildet sich, wenn man die Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl zuletzt durch Wärme unterstützt; das Oel erstarrt dann nach dem Erkalten zu einem Brei von Benzoësäure, Benzoylchlorid, einem nicht weiter untersuchten krystallinischen Körper und Stilbesilsäure. Die ganze breiartige Masse wird nach dem Abtröpfeln auf einem Trichter mit kaltem Aether-Weingeist abgewaschen und der Rückstand in siedendem Aether gelöst; aus dieser Lösung krystallisirt die Stilbesilsäure beim freiwilligen Verdampfen in schiefen rhombischen Prismen. — Die Säure ist nicht in Wasser, wenig in Alkohol oder Aether löslich; die Lösungen röthen nicht Lackmus; die Krystalle schmelzen bei 145° C.; wird hierbei mit dem Erwärmen aufgehört, ehe alles geschmolzen war, so wird die Masse beim Erkalten fest und krystallinisch; war alles geschmolzen, so bleibt sie bis fast bei mittlerer Temperatur flüssig, und erstarrt dann langsam zu einer gummiähnlichen, durchsichtigen Masse, die beim gelinden Anwärmen zu einem matten, strahligen, warzenförmigen Krystallconglomerat wird. Bei der trockenen Destillation der Stilbesilsäure erhält man eine ölige Flüssigkeit, die während des Erkaltens krystallisirt. — Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich aus Stilbesilsäure Kohlenoxyd, während der saure Rückstand Benzoësäure enthält (Laurent und Gerhardt). — Die Stilbesilsäure löst sich in Ammoniak, Säuren fällen sie unverändert aus der Lösung; die weingeistige ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd ein in glänzenden Schuppen krystallisirendes Silbersalz: $2\,AgO \,.\, C_{28}H_{8}O_{5}$ (Laurent).

6. Durch Chlorwasserstoff erleidet das rohe Bittermandelöl eigenthümliche Umsetzungen.

Es treten hier unter Vermittelung der Säure entweder die Elemente der Blausäure mit dem Benzoylwasserstoff zu einer Verbindung zusammen, dem Benzoylwasserstoff-Cyanwasserstoff; oder indem die Blausäure sich unter Einfluss der wässerigen Säure zerlegt, bildet sich die gepaarte Benzoylwasserstoff-Ameisensäure, die sogenannte Mandelsäure.

a. Der Bittermandelöl-Cyanwasserstoff, von Voelckel [2]) entdeckt, hat die Formel $C_{16}H_{7}NO_{2} = C_{14}H_{6}O_{2} \,.\, HCy$.

Man versetzt zur Darstellung dieser Verbindung blausäurehaltiges Bittermandelöl mit Salzsäure und verdampft die Flüssigkeit unter 100° C.; bei einer gewissen Concentration scheidet sich dann die neue Verbindung als ein ölartiger Körper ab, der durch Waschen mit Wasser gereinigt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Das Oel hat ein specif. Gewicht von 1,24, ist geruchlos, in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether löst es sich leicht; die wässerige Lösung schmeckt bitter, reagirt neutral. — An der Luft ist die Verbindung

---

[1]) Revue scientf. T. XVI, p. 386; Jahresber. v. Berzelius, Bd. XXV, S. 626.
[2]) Pogg. Annal. Bd. LXII. S. 444.

unveränderlich; bis 100° C. erwärmt, fängt sie an sich zu zersetzen, und riecht dann nach Bittermandelöl; bei 170° C. siedet sie und zerfällt dann vollständig in Benzoylwasserstoff und Blausäure; 1 Aeq. dieser Verbindung enthält genau die Bestandtheile von 1 Aeq. Benzoylwasserstoff und 1 Aeq. Cyanwasserstoff. Mit Salzsäure erwärmt, bildet sich Mandelsäure, beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Cyankalium und Benzoylwasserstoff.

b. Wird die Salzsäure mit dem blausäurehaltenden Oel oder mit dem Benzoylwasserstoff-Cyanwasserstoff erhitzt, so bildet sich durch Zerlegung von Blausäure und Wasser auf der einen Seite Salmiak, auf der anderen Ameisensäure, welche sich mit Benzoylwasserstoff zu einer gepaarten Säure, der Benzoylwasserstoff-Ameisensäure oder Mandelsäure (s. unten S. 1117), verbindet (Winckler):

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2 + HC_2N}_{\text{Benzoylwasserstoff mit Cyanwasserstoff}} + 4\,HO + HCl$$

$$= \underbrace{HO\,.\,C_{14}H_6O_2 + C_2HO_3}_{\text{Mandelsäure}} + NH_4Cl.$$

7) Durch Chlorschwefel. Wird dieser mit Bittermandelöl zusammengebracht, so erwärmt sich die Masse heftig und es entwickelt sich Salzsäure. Wird nach 24 Stunden die ölige Masse mit wässerigem Ammoniak geschüttelt, so bilden sich drei Schichten, zu unterst scheidet sich Schwefel ab, darüber findet sich eine wässerige Salmiaklösung, und oben auf schwimmt eine ätherische Lösung von Benzoylhydrat (s. d. Art.).

8. Ammoniak giebt bei der Einwirkung auf rohes Bittermandelöl theils dieselben Producte wie bei Anwendung von Benzoylwasserstoff; theils entstehen hier aber auch eigenthümliche Verbindungen, deren Bildung zum Theil durch die Gegenwart von Blausäure bedingt ist. Bei anderen Körpern ist es zweifelhaft, ob sie nicht ebensowohl auch aus reinem Benzoylwasserstoff erhalten werden können.

Viele der hierher gehörenden Producte sind von Laurent entdeckt, und zum Theil wegen Mangel an Material unvollständig untersucht; bei manchen ist selbst die Zusammensetzung noch zweifelhaft, und eine neue Untersuchung schon deshalb schwierig, weil die Umstände ihrer Bildung nicht so vollständig bekannt sind, um sie willkürlich darstellen zu können. Diejenigen Derivate, welche daher bis jetzt nur mit rohem Bittermandelöl dargestellt sind, und von denen es nicht unzweifelhaft ist, dass sie auch aus reinem Benzoylwasserstoff entstehen können, mussten hier aufgeführt werden.

Uebergiesst man rohes Bittermandelöl mit einem gleichen Volumen concentrirten kaustischen Ammoniaks, so verwandelt sich das Oel nach etwa vier Wochen langem ruhigen Stehen in eine feste Masse. Nachdem das flüssige Ammoniak abgegossen ist, wird das unveränderte Oel mit kaltem Aether ausgezogen, und der krystallinische Rückstand wiederholt mit kochendem Aether, dann mehrere Male mit kochendem Alkohol behandelt. Die verschiedenen Krystallisationen werden einzeln für sich umkrystallisirt, bis man in jeder Portion bei 300maliger Vergrösserung nur gleichartige Krystalle bemerkt. Man erhält hier, neben wenig Hydrobenzamid (S. 934), die Producte Benzhydramid (S. 1120), Azobenzoyl (S. 1121) und Benzoylazotid (S. 1121) und geringe Menge nicht näher untersuchter Stoffe. Weiter entstehen unter bestimmten Umständen noch

Digitized by Google

Azobenzoïd (s. S. 1115), Azobenzoïdin, Benzamid und Stilbazid (s. unten) (Laurent).

Indem eine alkoholische Lösung von rohem Bittermandelöl mit Ammoniakgas gesättigt eine Stunde stehen gelassen wurde, bildete sich ein Niederschlag, der neben einer harzartigen, in Alkohol löslichen Substanz (hauptsächlich Bibenzoylimid) eine körnige, in Alkohol nicht lösliche Substanz enthält. Das Bibenzoylimid scheint hier nur durch Einwirkung von Ammoniak auf reinen Benzoylwasserstoff entstanden zu sein, während der körnige in Alkohol unlösliche Körper seiner Zusammensetzung nach ($C_{30}H_{12}N_2 = C_{28}H_{12}O_4 + C_2NH + NH_3 - 4HO$), wie seinen Zersetzungsproducten nach unter gleichzeitiger Mitwirkung von Blausäure entstanden ist (Robson). Diese körnige Substanz hat die gleiche Zusammensetzung und scheint identisch zu sein mit dem Benzoylazotid von Laurent und Gerhardt (s. d. S. 1121).

Für das Azobenzoïdin berechnet Laurent[1]) nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs ($C = 6{,}12$) $C_{84}H_{38}N_3$, danach wäre es isomer mit dem Azobenzoïd; rechnet man Laurent's Resultate nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs ($C = 6$) um, so erhält man 82,3 Kohlenstoff, 5,6 Wasserstoff, und durch Differenz 12,1 Stickstoff; dieses stimmt nahezu mit den Formeln $C_{30}H_{12}N_2$ oder $C_{31}H_{12}N_2$ (81,8 oder 82,3 Kohlenstoff auf 5,4 oder 5,3 Wasserstoff). Es ist auch hier eine neue Untersuchung nöthig, um die Formel fest zu stellen. Wenn das Azobenzoïdin nach der Formel $C_{30}H_{12}N$ auch isomer mit Benzoylazotid wäre, so kann es seinen Eigenschaften nach doch nicht damit identisch sein.

Das Azobenzoïdin wird erhalten, wenn man das bei der Rectification von rohem Bittermandelöl gewonnene erste blausäurereiche Destillat in einem Kolben mit breitem Boden mit 1 Vol. Ammoniak mischt; nach 8 Tagen ist die Masse fest. Zuerst mit kaltem Aether ausgewaschen, dann mit Aether ausgekocht, erhält man beim Erkalten und Verdampfen der letzten Lösung glänzende Krystalle, schiefe Prismen mit rectangulärer Grundfläche; diese Krystalle von Azobenzoïdin sind farblos, durchsichtig, in Alkohol schwer löslich, löslicher in Aether. Sie schmelzen in der Wärme, die Masse bleibt aber dann beim Erkalten durchsichtig. Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen das Azobenzoïdin in der Wärme.

Das Benzamil, ein hierher gehörendes Product, ist auch von Laurent entdeckt. Seine Formel ist $C_{28}H_{10}NO_2$.

Laurent[2]) erhielt es, indem er rohes Bittermandelöl, mit Kali versetzt, destillirte, und als zwei Drittel abdestillirt waren, den Rückstand in Aether-Weingeist gelöst, mit Ammoniakgas behandelte. Es bildete sich ein weisser Niederschlag, welcher mit viel Aether ausgekocht wurde; die erkaltete Lösung war voll feiner Krystallnadeln, am Boden aber setzte sich ein feines weisses krystallinisches Pulver ab, das Benzamil. Es ist in Alkohol fast unlöslich, selbst in Aether schwer löslich, es schmilzt bei 170°C., beim Erkalten wird es, aber erst bei gewöhnlicher Temperatur, fest und krystallinisch; bei der trockenen Destillation bildet sich ein in Aether leicht löslicher Körper. Eine wein-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 302; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 329. — [2]) Revue Scientif. T. XIX, p. 446.

Digitized by Google

geistige Kalilösung zersetzt das Benzamil beim Kochen, wobei eine krystallinische nicht weiter untersuchte Substanz sich bildet.

Das Stilbazid [1]) ist ein anderer von Laurent entdeckter Körper, der durch Einwirkung von Ammoniak auf die letzten Portionen des Destillats von Bittermandelöl entsteht. Zusammensetzung $= C_{28} H_{10} N O_2$; über seine Entstehungsweise, ob es durch Einwirkung des Ammoniaks auf Bittermandelöl oder auf Benzoïn entstehe, so wie über seine Eigenschaften, in wie weit es von dem isomeren Benzamil verschieden ist, hat Laurent nichts mitgetheilt.

Laurent giebt an, dass bei Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Bittermandelöl noch verschiedene neue Verbindungen entstehen, die aber nicht rein darzustellen sind, da sie schon bei Einwirkung gewöhnlicher Lösungsmittel sich fortwährend verändern.

Ein weiteres Product der Umwandlung durch Ammoniak erhielt Laurent [2]) bei Anwendung von rohem Bittermandelöl, welches gleichsam durch eine absteigende Destillation, *destillatio per descensum*, erhalten war, indem Wasserdämpfe durch einen mit Mandelbrei gefüllten Cylinder von oben nach unten getrieben wurden. Das so erhaltene Oel färbte sich bald an der Luft dunkel; mit Ammoniak zusammengebracht, verwandelte es sich in vier Wochen in eine zähe braune Masse, welche bei Behandlung mit Aether und Alkohol eine pulverförmige, wie es scheint nicht krystallinische Masse zurücklässt. Diesen Körper nennt Laurent Azobenzoïd; von seinen Eigenschaften wird sonst nur angegeben, dass er schmilzt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt; bei der trockenen Destillation wird er zersetzt. Die Zusammensetzung ist nahezu die des Benzoylazotids; Laurent giebt diesem Körper die wenig wahrscheinliche Formel $C_{84} H_{33} N_5$ [3]); nach dem Atomgewicht des $C = 6$ passt diese Formel nicht, sondern nahezu $= C_{30} H_{12} N_2$; das ist die Zusammensetzung des Benzoylazotids, und die Unlöslichkeit in Alkohol und Aether stimmt auch hiermit. Das Azobenzoïd ist daher vielleicht identisch mit Benzoylazotid.

9. Durch Schwefelammonium. Bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf rohes Bittermandelöl bildet sich Benzoylsulfhydrat, und Sulfazobenzoylwasserstoff (s. Benzoylwasserstoff, S. 930). Ausserdem bildet sich aber noch eine Verbindung, welche Laurent, der sie entdeckte,

Azobenzoylschwefelwasserstoff, Berzelius aber Stickstoffpikramyl mit Schwefelpikramyl, nennt.

Formel: $C_{42} H_{18} N_2 S_3$ (Laurent), oder: $C_{56} H_{24} N_3 S_4$ (Berzelius).

Werden gleiche Volume Ammoniak, Schwefelammonium und Bittermandelöl mit einander geschüttelt, so wird die Masse nach längerer Zeit fest; sie wird darauf mit kaltem Aether gewaschen, und dann mit kochendem Aether behandelt, aus welcher Lösung sich der Azobenzoylschwefelwasserstoff als ein weisses Pulver abscheidet; unter dem Mikroskop erkennt man rhombische Tafeln. Die Krystalle sind geruchlos, in Alkohol unlöslich, in Aether etwas löslich. Durch Schmelzen erhält man eine auch beim Erkalten durchsichtig bleibende Masse. Trockene Destillation zersetzt die Verbindung unter Ammoniakent-

[1]) Compt. rend. de l'académie, T. XIX, p. 572. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVI, p. 190. — [3]) Gefunden wurde 81,9 Kohlenstoff und 5,5 Wasserstoff; aus der Formel $C_{30} H_{12} N_2$ berechnet sich 81,8 Kohlenstoff und 5,4 Wasserstoff.

Digitized by Google

wickelung, Salzsäure zerlegt sie nicht; durch Schwefelsäure wird sie gelb, und in der Wärme mit dunkeler Rosenfarbe gelöst; Salpetersäure verwandelt die Verbindung in einen ölartigen, beim Erkalten krystallisirenden Körper. Es muss einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben, uns über die wahre Zusammensetzung und Constitution dieser Verbindung aufzuklären.

10. Kohlensulfid und Ammoniak geben auch bei Einwirkung auf blausäurehaltendes Oel das Benzoylrhodanür; dass hier gleichzeitig andere Producte entstehen, ist nicht angegeben.

11. Durch Kalihydrat wird das rohe Oel wie der reine Benzoylwasserstoff in Benzoësäure umgewandelt; diese Säure bildet sich auch leicht, wenn gelöstes Kalihydrat mit dem Oel und der Luft in Berührung kommt; hierbei entsteht aber zugleich Benzoïn, schneller bei Anwendung von weingeistiger als von wässeriger Lösung.

12. Durch Cyankalium. Eine schwache weingeistige Cyankaliumlösung bildet mit Bittermandelöl leicht Benzoïn. Vermischt man Bittermandelöl mit $^1/_4$ seines Volumens wasserfreier Blausäure, und giesst das Gemenge zu einem gleichen Volumen einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol, verdünnt dann mit 6 Thln. Alkohol und erwärmt, so bilden sich nach einiger Zeit weisse, käseähnliche Flocken. Nachdem sie sich abgesetzt haben, wird die Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag mit Wasser ausgekocht und durch Auflösen in Alkohol gereinigt. Diese Verbindung, der Benzoylwasserstoff-Cyanbenzoylcyanwasserstoff, ist von Zinin entdeckt (Benzhydrocyanid nach Gerhardt; Benzenoxydcyanür, Cyanbenzoylhydrür von Laurent). Nach Laurent hat er die empirische Formel $C_{46}H_{18}N_2O_4$, nach Zinin ist seine rationelle Zusammensetzung $= C_{14}H_5O_2 . Cy . HCy + 2 C_{14}H_6O_2$; er entsteht aus Benzoylwasserstoff und Blausäure unter Abscheidung von Wasser:

$$3 \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + 2 HC_2N = C_{46}H_{18}N_2O_4 + 2 HO.$$

Gregory glaubt dasselbe Product in einem Gemenge von Kalilauge und rohem Bittermandelöl, welches 10 Jahre gestanden hatte, gefunden zu haben.

Diese Verbindung bildet eine leicht zusammenhängende flockige, abfärbende Masse von weisser, schwach grünlicher Farbe; sie ist unlöslich in Wasser und Salzsäure und in wässerigen Alkalien; in Alkohol und Aether ist sie schwer löslich. Salpetersäure zerstört sie; concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schöner smaragdgrüner, bald ins Rothe übergehender Farbe. Der Körper schmilzt bei höherer Temperatur unter Zersetzung und Zurücklassung von Kohle.

In den Reactionen wie im Ansehen hat dieser Körper grosse Aehnlichkeit mit dem von Laurent entdeckten Benzimid; beide weichen in der für dieselben gefundenen Zusammensetzung wesentlich ab, und man kann daher nicht wohl mit Laurent und Gerhardt [1]) beide Verbindungen für identisch halten, da die Annahme, dass Laurent's Benzimid ein sehr unreines Product gewesen sei, sehr möglich, aber weiter nicht begründet ist [2]).

---

[1]) Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhardt Avril 1850, p. 106.
[2]) Zinin fand in der Cyanbenzoylverbindung 77,3 Kohlenstoff, 5,1 Wasserstoff

13) Durch Quecksilbercyanid entsteht aus Bittermandelöl ein dem Benzoylwasserstoff-Cyanwasserstoff ähnliches Oel, von Prenleloup entdeckt, aber nicht näher untersucht. Man mischt 128 Grm. Kirschlorbeerwasser mit 1 Grm. Quecksilbercyanid und 1 Grm. concentrirter Salzsäure und verdampft die Lösung, wobei sich ein ölartiger Körper ausscheidet. Dieselbe Verbindung soll erhalten werden, wenn man 2 Thle. Bittermandelöl mit 1 Thl. Cyanquecksilber und 1 Thl. concentrirter Salzsäure mengt, letztere im Kochsalzbade abdestillirt und dann den Rückstand mit Wasser behandelt, wobei das Oel zurückbleibt. Das Oel ist gelb, von 1,10 specif. Gewicht, riecht nach Bittermandelöl, löst sich in 20 Thln. Wasser, leichter in Alkohol, in jedem Verhältniss in Aether. Es erstarrt noch nicht bei — 12° C., siedet bei 312° C., das flüssige Destillat hat ein specif. Gewicht von 1,08 und wird beim Erkalten fest.

Durch Schütteln mit Salmiaklösung wird das Oel vollständig zersetzt, es bildet sich Bittermandelöl und ein Doppelsalz von Quecksilber und Ammoniak.

14) Durch Baryt- oder Kalkwasser wird gelöstes blausäurehaltendes Bittermandelöl in der Wärme in das isomere Benzoïn umgewandelt.

Abkömmlinge des Bittermandelöls.

Bei der Einwirkung anderer Körper auf rohes Bittermandelöl bilden sich zum Theil dieselben Derivate wie aus reinem Benzoylwasserstoff, und diese sind in dem früheren Artikel (s. S. 918) aufgeführt. Andere Umwandlungsproducte bilden sich unzweifelhaft unter Theilnahme von Blausäure, wie dies zum Theil aus der Zusammensetzung wie aus den Zersetzungsproducten derselben sich ergiebt. Manche der Umsetzungsproducte sind bis jetzt nur aus rohem Bittermandelöl dargestellt, diese sind, soweit es nicht unzweifelhaft ist, dass sie aus reinem Benzoylwasserstoff sich bilden, bei den betreffenden Artikeln beschrieben. Hinsichtlich der Zusammensetzung dieser Körper herrscht zum Theil noch grosse Unsicherheit; die Umstände ihrer Bildung und Darstellung sind bei manchen sehr wenig gekannt, so dass sie willkürlich darzustellen schwierig ist; es bleibt daher für weitere Untersuchung hier noch viel zu thun übrig.

1) Mandelsäure.

Benzoylwasserstoff-Ameisensäure, ameisensaurer Benzoylwasserstoff. *Acide formobenzoïlique.* Eine mit Benzoylwasserstoff gepaarte Ameisensäure. Die Säure ist von Winckler [1]) entdeckt, von Liebig [2]) ihre Zusammensetzung ermittelt. Ihre Formel ist $C_{16}H_8O_6$ oder $HO . C_2HO_3 . C_{14}H_6O_2$. Sie bildet sich bei Einwirkung von Salzsäure auf blausäurehaltendes Bittermandelölwasser (Winckler), und auch direct aus Amygdalin bei Zersetzung desselben mit Salzsäure (Wöhler [3]).

---

und 7,8 Stickstoff. Laurent hatte im Benzimid gefunden: 73,8 Kohlenstoff, 4,9 Wasserstoff und 7,0 Stickstoff, woraus er die Formel $C_{28}H_{11}NO_4$ berechnet hatte.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XVII, S. 310. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XVII, S. 319. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 238.

Digitized by Google

Zur Darstellung der Mandelsäure wird 1 Thl. Kuchen von ausgepressten bitteren Mandeln mit 18 Thln. Wasser destillirt, und das Destillat durch Rectification concentrirt, so dass auf 1 Thl. Mandelkuchen 1 Thl. concentrirtes Bittermandelwasser erhalten wird. Dieses wird mit $\frac{1}{20}$ Vol. concentrirter Salzsäure von 1,2 specif. Gewicht versetzt, im Wasserbade eingedampft; der gelbliche, salzartige Rückstand, durch längeres Erwärmen von aller Salzsäure befreit, ist ein Gemenge von Salmiak und Mandelsäure, welche letztere durch Schütteln mit Aether gelöst wird; beim Verdunsten der ätherischen Lösung wird unreine Säure erhalten, die in Wasser gelöst, nöthigenfalls filtrirt und dann mit etwas Blutkohle behandelt wird; beim Verdampfen des wässerigen Filtrats bleibt dann die Mandelsäure als weisse feste Masse zurück, welche durch Auflösen in Aether und freiwilliges Verdunsten der Lösung krystallinisch erhalten wird, selten in ausgebildeten Krystallen. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf die wässerige Lösung des rohen Bittermandelöls wird die Blausäure zerlegt, und die dabei neben Ammoniak entstehende Ameisensäure verbindet sich im Entstehungsmoment mit dem Benzoylwasserstoff zu der gepaarten Verbindung:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + \underbrace{HC_2N}_{\text{Cyanwasserstoff}} + 4\,HO + HCl = \underbrace{C_{14}H_6O_2 \,.\, C_2H_2O_4}_{\text{Mandelsäure}} + NH_4Cl.$$

Aus Amygdalin wird die Mandelsäure dargestellt durch Auflösen desselben in rauchender Salzsäure in gelinder Wärme; die Flüssigkeit wird nach dem Verdünnen von dem braunen, in reichlicher Menge entstehenden huminartigen Körper abfiltrirt, das Filtrat im Wasserbade abgedampft und der Rückstand, ein Gemenge von Mandelsäure mit Salmiak und Humin, mit Aether behandelt, welcher die Säure löst, die beim Verdampfen des Aethers dann in grossen tafelförmigen Rhomboëdern krystallisirt. Da das Amygdalin (s. Bd. I, S. 762) die Bestandtheile von Benzoyl oder Benzoylwasserstoff und Cyan oder Cyanwasserstoff neben einem Kohlenhydrat enthält, so ist die Bildung der Mandelsäure hier analog der aus blausäurehaltendem Oel: indem sich aus der Cyanverbindung Ameisensäure bildet, welche mit dem Benzoylwasserstoff die geparrte Mandelsäure bildet, während das Kohlenhydrat zur Bildung des Huminkörpers Veranlassung giebt.

Die Mandelsäure ist weiss und fest, krystallinisch; sie hat einen ziemlich sauren, etwas zusammenziehenden Geschmack und riecht schwach nach süssen Mandeln; sie löst sich fast in jeder Menge von Wasser, Weingeist oder Aether. Sie schmilzt beim gelinden Erwärmen zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer amorphen gummiartigen Masse erstarrt. Nimmt bei der Darstellung der Mandelsäure die saure Flüssigkeit eine etwas höhere Temperatur als 100° C an, so erleidet die Säure eine Veränderung, sie wird amorph und giebt mit wenig Wasser jetzt eine klare Lösung, auf Zusatz von mehr Wasser scheidet sich die Säure in Form eines schweren, gelben, geruchlosen Oels ab (Wöhler).

Die Mandelsäure wird beim stärkeren Erhitzen zuerst gebräunt und dann zersetzt, es entwickeln sich Dämpfe, deren Geruch an Hyacinthen und Weissdornblüthe erinnert, während wenig Kohle zurückbleibt.

Digitized by Google

Die Mandelsäure wird beim Kochen mit verdünnten Säuren nicht zersetzt; sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur selbst in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure ohne Färbung auf. Beim Erwärmen der Auflösung in Salpetersäure entwickelt sich Kohlensäure und salpetrige Säure, und beim Abkühlen der Flüssigkeit scheiden sich Krystalle von Benzoësäure (oder Nitrobenzoësäure) ab. Beim Kochen der Mandelsäure mit Braunstein und Schwefelsäure entwickelt sich Kohlensäure, während Dämpfe von Benzoylwasserstoff entweichen:

$$\underbrace{C_{16}H_8O_6}_{\text{Mandelsäure}} + 2\,O = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + C_2O_4 + 2\,HO.$$

Beim Einleiten von Chlorgas in eine wässerige Lösung der Mandelsäure scheidet sich anfangs ein ölartiger Körper vom Geruche des Benzoylchlorids ab: wird die Lösung mit Kali versetzt und so lange mit Chlorgas behandelt, bis das Oel wieder verschwunden ist, so bildet sich benzoësaures und kohlensaures Kali; auf Zusatz von Salzsäure werden beide Säuren abgeschieden.

Mandelsaure Salze. Die Mandelsäure bildet mit den Basen RO Salze von der Formel $RO . C_{16}H_7O_5$; sie reagiren neutral; die Salze der Alkalien sind in Wasser schwer löslich; die Salze der schweren Metalloxyde sind in Wasser schwer oder nicht löslich. Die Salze sind von Winckler untersucht.

Mandelsaures Ammoniumoxyd wird beim Verdunsten einer wässerigen, mit Ammoniak übersättigten Lösung von Mandelsäure als eine weiche, weisse, undeutlich krystallinische Masse erhalten; es löst sich in jeder Menge Wasser oder Alkohol.

Mandelsaurer Baryt. Durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in wässeriger Mandelsäure und Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme erhält man das Salz in ziemlich harten, aus kurzen Säulchen bestehenden, weisssen, fast glanzlosen Salzrinden. Es ist in Wasser weit schwieriger löslich als die mandelsauren Alkalien; Weingeist löst es nur in geringer Menge.

Mandelsaures Bleioxyd fällt aus einer Lösung von mandelsaurem Alkali auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd als ein fein krystallinischer Niederschlag nieder, der in Wasser kaum löslich ist. Das trockene Salz giebt beim Erhitzen viel Bittermandelöl.

Mandelsaures Kali, durch Sättigen von wässeriger Mandelsäure mit kohlensaurem Kali dargestellt, wird beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung als undurchsichtige milchweisse, seifenähnliche Masse erhalten. Es hat einen milden, kaum salzartigen Geschmack.

Mandelsaures Kupferoxyd, $CuO . C_{16}H_7O_5$, wird durch doppelte Zersetzung als ein feinpulveriger, lichtblauer Niederschlag erhalten, ist in Wasser oder Weingeist kaum löslich.

Mandelsaures Quecksilberoxyd wird durch Fällung als ein weisser, dem Bleisalz ähnlicher Niederschlag erhalten.

Mandelsaures Silberoxyd, $AgO . C_{16}H_7O$, wird durch Fällen von salpetersaurem Silber mit mandelsaurem Kali als schwerer, pulveriger, milchweisser Niederschlag erhalten, der aus der Lösung in kochendem Wasser sich beim Erkalten in glänzenden Krystallblättern ausscheidet. Das Salz ist in kaltem Wasser kaum löslich; es schwärzt sich am Licht.

2) Benzhydramid.

Ein indifferenter Körper, Umwandlungsproduct des Benzoylwasserstoffs bei Gegenwart von Blausäure. Die Formel $C_{22}H_9NO$ giebt am einfachsten seine Zusammensetzung an; sie ist wohl zu verdoppeln und dann $C_{44}H_{18}N_2O_2$. Die Verbindung ist zuerst von Laurent[1]) dargestellt, der dafür die Formel $C_{21}H_9N$ gab, wonach es mit dem gleichzeitig auftretenden Hydrobenzamid und dem Benzoinamid isomer wäre. Bei einer späteren Untersuchung fanden Laurent und Gerhardt[2]), dass der Körper Sauerstoff enthalte; sie berichtigten die früher gegebene Formel. Nach ihnen bildet es sich aus den Elementen von Ammoniak, Benzoylwasserstoff und Cyanwasserstoff unter Abscheidung von Wasser:

$$\underbrace{3 . C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + NH_3 + C_2NH = \underbrace{C_{44}H_{18}N_2O_2}_{\text{Benzhydramid}} + 4\,HO.$$

Es enthält auch die Elemente des sogenannten Benzoylhydrats (nach Laurent und Gerhardt's letzter Formel), plus diejenigen des Ammoniaks, minus Wasser:

$$\underbrace{C_{44}H_{18}O_8}_{\text{Benzoylhydrat}} + 2\,NH_3 = \underbrace{C_{44}H_{18}N_2O_2}_{\text{Benzhydramid}} + 6\,HO.$$

Es entsteht sowohl, wenn rohes Bittermandelöl mit Ammoniak als wenn reiner Benzoylwasserstoff mit Cyanammonium behandelt wird.

Um das Benzhydramid rein darzustellen, wird auf 100° C. erwärmtes Blausäure haltendes Bittermandelöl mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, die Masse dann in einem Gemenge von Alkohol und Aether gelöst, und nun einige Tage hingestellt. Es bilden sich alsdann Krystalle, die beim Lösen in siedendem Alkohol ein weisses Pulver, Benzoylazotid (s. S. 1121), zurücklassen, während aus der alkoholischen Lösung beim freiwilligen Verdampfen sich kleine nadelförmige Krystalle abscheiden, die mit Oeltröpfchen gemengt sind; sie werden daher zuerst mit kalten Weingeist haltenden Aether abgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Weniger rein wird das Benzhydramid erhalten, wenn man die von der Behandlung des rohen Bittermandelöls mit wässerigem Ammoniak resultirende harzähnliche Masse in Aether löst, und dann längere Zeit kocht, um das gleichzeitig gebildete Hydrobenzamid zu zerlegen; beim Erkalten krystallisirt unreines Benzhydramid, gemengt mit Azobenzoyl, durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt. Dieses Produkt soll sich schwierig rein erhalten lassen, aber durchaus identisch sein mit dem wie oben angegeben dargestellten Körper.

Das Benzhydramid krystallisirt in kurzen rechtwinkligen 4 oder 6seitigen Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung; es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol oder Aether. Aus einer siedend gesättigten Lösung scheidet es sich beim Erkalten nicht in Krystallen, sondern als eine harzartige Masse ab.

Durch verdünnte Säuren wird es beim Kochen zersetzt, wobei sich Blausäure, Benzoylwasserstoff und Ammoniaksalz bildet. Vor-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVI, p. 180.
[2]) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt. Avril 1850, p. 114; Annal. d. Pharm. Bd. LXXVI, S. 302.

chtig erhitzt schmilzt es ohne Zersetzung; bei der trockenen Destillation entwickelt sich Blausäure, und es destillirt eine zähe Substanz, relche im Retortenhalse krystallisirt; in der Retorte bleibt wenig Kohle urück.

3) Azobenzoyl.

Azobenzoïle, Azostilbese-Unterazotür nennt Laurent [1]) ein Product, welches sich, nach ihm, neben Benzhydramid u. a. ei Einwirkung von Ammoniak auf rohes Bittermandelöl bildet. Die Formel soll $C_{42}H_{15}N_2$ sein; die Analyse nach dem Atomgewicht des Kohenstoffs C = 6 umgerechnet, giebt die unwahrscheinliche Formel $C_{38}H_{14}N_2$. Eine weitere Untersuchung hat daher darüber zu entscheilen, ob dieses Laurent'sche Azobenzoyl eine eigenthümliche Verbinlung ist, oder vielleicht ein Gemenge verschiedener Substanzen. Ueber lie Bildungsweise lässt sich daher noch nichts genaues sagen.

Zur Darstellung des Azobenzoyls übergiesst Laurent rohes Bittermandelöl mit einem gleichen Volumen concentrirten wässerigen Ammoniaks und überlässt das Gemenge etwa einen Monat hindurch der Ruhe. Man findet das Oel in eine feste, gelbe, harzartige Materie verwandelt. Kochender Aether nimmt daraus alles Hydrobenzamid, beinahe alles Benzhydramid, den unbekannten Körper nebst einem geringen Antheil Azobenzoyl auf. Der Rückstand enthält bei Weitem den grössten Theil des letzteren und Benzoylazotid, die sich durch siedenden Alkohol scheiden lassen.

Das Azobenzoyl bildet ein weisses, glänzendes, geruchloses Pulver. Es ist in Wasser unlöslich und erfordert beinahe 100 Gewichtstheile kochenden Alkohol zur Auflösung. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt sich das Pulver als aus Krystallen von der Grösse der Stärkekörnchen bestehend, deren Form abgeplattete verschobene Prismen oder sechsseitige unregelmässige Tafeln zu sein scheinen. In höheren Temperaturen wird es unter Entwickelung von Blausäuregeruch und Hinterlassung von Kohle zerlegt.

4) Benzoylazotid.

Benzazotid, Benzoilazotid, Nitrobenzoyl. Zersetzungsproduct des rohen Bittermandelöls mit Ammoniak, von Laurent [2]) dargestellt und untersucht. Er gab die Formel $C_{14}H_5N$ oder $C_{28}H_{10}N_2$ an; nach späteren Untersuchungen von Laurent und Gerhardt [3]) ist die richtige Formel $C_{15}H_6N$ oder $C_{30}H_{12}N_2$. Auch Robson [4]) hat später denselben Körper erhalten. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$\underbrace{2.(C_{14}H_6O_2)}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + NH_3 + C_2HN = \underbrace{C_{30}H_{12}N_2}_{\text{Benzoylazotid}} + 4HO.$$

Das Benzazotid wird von Laurent dargestellt, indem er rohes Bittermandelöl mit Ammoniak übergiesst; das Product wird nach ein-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVI p. 185. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVI, p. 187. — [3]) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1850, p. 115. [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 127. Hier ist dieser Körper, wie seine Zusammensetzung und das Verhalten deutlich zeigt, irrthümlich als Benzhydramid statt als Benzoylazotid bezeichnet.

Digitized by Google

ander mit Alkohol und Aether behandelt, welche Hydrobenzamid, Benzhydramid und Azobenzoyl lösen, während Benzoylazotid als ein weisses, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver zurückbleibt.

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung in rohes Bittermandelöl leitet, welches auf 100° C. erwärmt ist, die Flüssigkeit darauf in Aether-Weingeist löst, und dann 3 bis 4 Tage sich selbst überlässt. Es bildet sich ein krystallinischer Bodensatz, der mit Alkohol ausgekocht Benzoylazotid zurücklässt (Laurent und Gerhardt). Nach Robson bildet sich hier ein Gemenge einer harzigen Masse mit einer körnigen Verbindung; die erstere wird durch Alkohol entfernt, wobei die letztere, das Benzoylazotid ungelöst zurückbleibt.

Das Benzoylazotid ist ein weisses geschmack- und geruchloses Pulver, scheinbar amorph, unter dem Mikroskop aus kleinen Prismen bestehend. Es ist unlöslich in Wasser, nur in 350 bis 400 Thln. von kochendem Alkohol löslich, krystallisirt aus der siedenden Lösung beim Erkalten in mikroskopischen, sehr unregelmässigen Krystallen, die gerade Säulen mit rhombischer Basis sind. In Aether sind sie so schwer löslich wie in Alkohol. Vorsichtig erhitzt, schmelzen sie, beim Erkalten wird ein kleiner Theil krystallinisch, die Hauptmasse ist glasartig. — Wird Benzoylazotid mit Alkohol und Salzsäure längere Zeit gekocht, so zersetzt es sich langsam, und zerfällt seiner Entstehung entsprechend in Benzoylwasserstoff und Cyanwasserstoff; mit Kalilauge längere Zeit in Berührung bilden sich andere mikroskopische Krystalle, welche eben so unlöslich sind.

Wird das Benzoylazotid in einer Retorte der trockenen Destillation unterworfen, so bildet sich etwas Oel neben einer bald im Halse der Retorte erstarrenden Substanz; diese enthält Lophin (s. unter Benzoylwasserstoff, Abkömmlinge S. 941) und

Amaron. Dieser Körper ist von Laurent entdeckt. Seine Formel ist, nach ihm, $C_{32}H_{11}N$; die Entstehung dieser Verbindung aus dem Benzoylazotid lässt sich nicht angeben, da nicht alle daneben entstehenden Producte bekannt sind. Das Amaron entsteht neben Lophin auch bei der trockenen Destillation von Azobenzoyl und von Hydrobenzamid. Um Amaron darzustellen, wird das bei der trockenen Destillation von Benzoylazotid erhaltene Sublimat fein zerrieben, zuerst zur Entfernung der geringen Menge eines gleichzeitig damit auftretenden ölartigen Destillats mit Aether behandelt, dann mit salzsäurehaltigem heissen Wasser ausgezogen und das beim Filtriren der heissen Flüssigkeit auf dem Filter zurückbleibende Amaron mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Darauf in wenig siedendem Steinöl gelöst, krystallisirt es beim Erkalten desselben in kleinen farblosen Nadeln aus, die man durch Waschen mit Aether vom Steinöl befreit.

Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, und in Alkohol, selbst in der Siedhitze nur wenig löslich. Kochender Aether löst etwas mehr davon und setzt beim Erkalten Krystalle ab. Es schmilzt bei 233° C. und erstarrt nach dem Erkalten in strahligen, langen, nadelförmigen Krystallen. — Von kalter Schwefelsäure wird es mit einer prächtig rothen Farbe gelöst; beim Stehen an der Luft verliert die Auflösung ihre Farbe, und indem sie Feuchtigkeit anzieht, krystallisirt das Amaron unverändert aus. Von Salpetersäure wird es beim Kochen in

Digitized by Google

geringer Menge gelöst, aber nicht zersetzt; es scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten derselben in Krystallen ab. Auch Kalilauge wirkt nicht zersetzend auf Benzoylazotid ein.

5) Benzoylhydrat.

Stilbenhyperoxyd, stilbinige oder stilbilige Säure *Benzoate d'hydrure de benzoile, suroxyde de stilbène, acide stilbeux* von Laurent, hypobenzoilige Säure, Stilbilsäure von Berzelius. Ein Zersetzungsproduct des rohen Bittermandelöls, welches von Laurent dargestellt und untersucht, aber bis jetzt noch sehr unvollständig bekannt ist.

Nach Laurent's erster Analyse ist die Formel $C_{56}H_{23}O_{11}$ oder wahrscheinlich $C_{14}H_6O_3$; nach seiner späteren Untersuchung aber ist sie $C_{28}H_{12}O_5$. Laurent und Gerhardt [1]) nahmen zuletzt als richtiger die Formel $C_{44}H_{18}O_8$ an.

Nach Limpricht [2]) hat dieser Körper, von ihm als Bittermandelöl-ameisensäure beschrieben, die Formel $C_{30}H_{12}O_6$.

Das Benzoylhydrat ist von Laurent durch Einwirkung von Chlorschwefel oder von Schwefelsäure auf rohes Bittermandelöl dargestellt; ob es sich auch bei Einwirkung von Chlor bildet, ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

Diese Verbindung wird oft mit dem von Liebig untersuchten benzoësauren Benzoylwasserstoff ($C_{42}H_{18}O_8$ S. 1111) für identisch angenommen; abgesehen von der Differenz in der Zusammensetzung, die zu bedeutend für Beobachtungsfehler ist, aber durch Unreinigkeiten bedingt sein könnte, zeigen sich auch so bedeutende Unterschiede in den Reactionen und Eigenschaften, dass ein Beweis für die Identität beider Körper wenigstens fehlt. Laurent hatte zuerst diesen Körper der Zusammensetzung nach unpassender Weise als Benzoylhydrat ($C_{14}H_6O_3 = HO + C_{14}H_5O_2$) benannt; später nahm er nach der Analyse in der Verbindung das Radical Stilben $C_{28}H_{12}$ an, und benannte ihn entsprechend. Nach den letzten Analysen sind die früheren Formeln unrichtig, und daher auch die verschiedenen Benennungen nicht passend; da aber die Verbindung so unvollständig bekannt ist, so scheint es zweckmässiger, eine weitere Untersuchung abzuwarten, um darnach den Körper richtig benennen zu können.

Berzelius hielt es für wahrscheinlich, dass das mit Chlorschwefel oder Schwefelsäure dargestellte Benzoylhydrat Schwefel enthalte. Nach Laurent und Gerhardt entsteht es bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzoylwasserstoff und Cyanwasserstoff, unter Mitwirkung von Wasser und Abscheidung von Ammoniak:

$$\underbrace{3 . C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + C_2NH + 2HO = \underbrace{C_{44}H_{18}O_8}_{\text{Benzoylhydrat}} + NH_3.$$

Aehnlich wäre die Bildung, wenn man die Formel $C_{30}H_{12}O_6$ annimmt:

$$2C_{14}H_6O_2 + C_2NH + 2HO = C_{30}H_{12}O_6 + NH_3.$$

Die Bildung des Benzoylhydrats ist also ganz analog der der

---

[1]) Compt. rend. par Laur. et Gerh. Avril 1850, p. 117. — [2]) Grundriss d. organ. Chem. 1855, S. 460.

Digitized by Google

Mandelsäure (s. oben S. 1117); sie enthält die Elemente von 2 Aeq. ($C_{28}H_{12}O_4$) oder 3 Aeq. ($C_{42}H_{18}O_6$) Benzoylwasserstoff und 1 Aeq. Ameisensäurehydrat ($C_2H_2O_4$) minus 2 Aeq. Wasser.

Das Benzoylhydrat wird erhalten, wenn man wasserfreie Schwefelsäure in Bittermandelöl leitet, bis die Masse erstarrt; sie wird nun mit Wasser verdünnt, die oben auf schwimmende halb feste Schicht zuerst mit kaltem Aether-Weingeist abgewaschen, und dann aus kochendem Weingeist krystallisirt.

Aehnlich erhält man die Verbindung beim Vermischen von 1 Vol. rauchender Schwefelsäure mit 3 Vol. Bittermandelöl, zuweilen auch mit gewöhnlicher Säure. Doch auch bei gleichem Verfahren erhält man nicht immer dasselbe Product, welches daher äusserst schwierig in hinreichender Menge zur Untersuchung zu gewinnen ist.

Wird Chlorschwefel mit Bittermandelöl gemischt und die Masse nach 24 Stunden mit Aether und wässerigem Ammoniak geschüttelt, so erhält man eine ätherische Lösung von Benzoylhydrat.

Es krystallisirt aus seinen Lösungen in zwei verschiedenen Formen, und darnach unterscheidet Laurent: schiefwinkliges und rechtwinkliges Benzoylhydrat.

Das schiefwinklige Benzoylhydrat ist farb- und geruchlos, leicht löslich in Aether oder siedendem Alkohol, und krystallisirt daraus in schiefen, rectangulären Säulen; die Lösung röthet nicht Lackmus. Das Benzoylhydrat löst sich nicht in Ammoniak; es schmilzt bei 160° C. beim Erkalten bleibt es durchsichtig; stärker an der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt ohne Rückstand. — Bei der trockenen Destillation geht ein Oel über, wovon Aether nur einen Theil löst. — Chlor zerlegt es in der Wärme unter Entwickelung von Salzsäure, man erhält ein Gemenge verschiedener Producte. — Durch kochende Salpetersäure wird es langsam zersetzt, ohne dass sich Benzoësäure bildet; Nordhäuser Schwefelsäure löst es in der Wärme, Wasser fällt es daraus, aber nicht unverändert; mit der Schwefelsäure erhitzt wird es zerlegt, unter Entwickelung von Kohlenoxyd und mit Zurücklassung einer braunen in Ammoniak zum Theil löslichen Substanz vom Geruch des Bittermandelöls. Kochende Kalilauge zersetzt es nicht in Benzoësäure und Bittermandelöl (s. benzoësaurer Benzoylwasserstoff), es wird aber durch sehr concentrirte Kalilauge flüssig, indem sich eine Verbindung von Kali mit der Substanz bildet: $KO . C_{28}H_{11}O_4$ (Laurent), oder nach der neuesten Formel vielleicht $3KO . 2C_{44}H_{16}O_6$, eine Verbindung, welche sich nicht in concentrirter Lauge, wohl aber in verdünnter löst. Dieses Kalisalz ist in Aether unlöslich, in Alkohol aber löslich.

Wird das schiefwinklige Benzoylhydrat eine Zeitlang im Schmelzen erhalten und dann aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man rechtwinkliges Benzoylhydrat in geraden Prismen mit rechtwinkliger Basis. Diese Krystalle lassen sich nicht mehr in die frühere Krystallform zurückführen; sonst hat das rechtwinklige Benzoylhydrat alle Eigenschaften des schiefwinkligen. Eigenthümlich ist es, dass, wenn man das eine oder das andere Benzoylhydrat umkrystallisirt, die Krystalle immer wieder von derselben Form erhalten werden, welche sie hatten; nie finden sich Krystalle der einen Form denen der anderen beigemengt. Eine neue Untersuchung muss uns weitere Aufklärung in der Sache verschaffen.

Fe.

Digitized by Google

Bittermandelöl, fettes, wird durch kaltes Auspressen der estossenen bitteren Mandeln erhalten. Es ist gelb, geruchlos, enthält eine Spur flüchtigen Bittermandelöls und scheint mit dem fetten Oel er süssen Mandeln identisch zu sein. Indessen unterscheidet es sich avon durch eine Reaction mit Salpetersäure, es wird dadurch grün.

Bittermandelöl, künstliches, hat man wegen des ähn-chen Geruchs das Nitrobenzol genannt, welches in grosser Menge tatt des ätherischen Bittermandelöls zum Parfümiren von Seife und ergleichen benutzt wird (S. 873).

Bittermandelöl-Ameisensäure, syn. mit **Man-lelsäure** s. unter Bittermandelöl, S. 1117.

Bittermandelölcamphor, syn. mit Benzoin.

Bittermandelöl-Cyanwasserstoff s. unter Bittermandelöl, ätherisches, S. 1112.

Bittermandelöl-Schwefelsäure s. Benzoyl-vasserstoff, Verwandlungen S. 919.

Bittermandelwasser, *Aqua amygdalarum amararum*, ein ls Arzneimittel wichtiges pharmaceutisches Präparat, im Wesentlichen ine Auflösung von blausäurehaltendem ätherischen Bittermandelöl in Wasser. Eine solche Auflösung ist freilich auch das bei der Dar-tellung von Bittermandelöl neben dem ausgeschiedenen Oel erhaltene Wasser (s. Bittermandelöl, ätherisches); als pharmaceutisches Präparat muss das eigentliche Bittermandelwasser aber besonders und genau nach der Vorschrift der betreffenden Pharmakopoe aus einer be-stimmten Menge bitterer Mandeln und Wasser dargestellt sein. Die verschiedenen Pharmakopoeen schreiben verschiedene Quantitäten vor, manche lassen der zu destillirenden Masse noch etwas Alkohol zusetzen. Dieser Zusatz hat den Zweck, das ätherische Oel vollständig in Auf-lösung zu halten, und auch wohl das Präparat haltbarer zu machen; er scheint jedoch in beiden Beziehungen unnöthig, sowohl weil in der Regel hinreichend Wasser vorgeschrieben ist, um alles Oel in Auf-lösung zu erhalten, und weil der Alkohol wohl nicht die Verände-rung der Blausäure und die Oxydation des Benzoylwasserstoffs ver-hindern kann.

Nach der preussischen und der hannoverschen Pharmakopoe wer-den zwei Pfund bittere Mandeln gestossen und unter Vermeidung aller Erwärmung ausgepresst; der Oelkuchen wird mit 10 Pfd. kaltem Was-ser vermischt, 4 Unzen Alkohol (*Spiritus vini rectificatissimus*) zugesetzt, und von der Masse, nachdem sie 12 bis 24 Stunden lang verschlossen stehen blieb, zwei Pfund abdestillirt.

Nach der sächsischen Pharmakopoe werden von 1 Pfd. Mandeln 3 Pfd. Wasser abdestillirt. Nach der württembergischen Pharmakopoe werden 3 Pfd. Mandeln nach dem Zerstossen und Auspressen mit Was-ser 12 Stunden digerirt und dann destillirt; in der Vorlage soll $^1/_4$ Pfd. Wasser vorgelegt, und dann sollen noch $2^3/_4$ Pfd. Destillat übergezogen werden. Die Pariser Pharmakopoe lässt aus 1 Thl. Mandeln auch ohne

Zusatz von Alkohol 2 Thle. Destillat darstellen, und wie die württemberger Pharmakopoe das Destillat vom abgeschiedenen Oel durch ein nasses Filter oder Abgiessen trennen.

Es ist jedenfalls zweckmässig, die zerstossenen Mandeln zuerst durch Auspressen, aber nur in der Kälte, vom fetten Oele möglichst zu befreien, jede Erwärmung ist sorgfältig zu vermeiden. Die zerstossenen Mandeln müssen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur vermischt werden, und werden zweckmässig damit 12 bis 24 Stunden digerirt, um die vollständige Umwandlung des Amygdalins (s. Bd. I, S. 763) zu begünstigen. Die Destillation wird am besten mit Dampf vorgenommen, jedenfalls muss man sich vor dem Anbrennen der Masse hüten. Die Abkühlung muss möglichst vollständig sein, damit sich nicht Blausäure verflüchtigt.

Das Bittermandelwasser ist eine meistens schwach milchig trübe Flüssigkeit; ohne Alkohol bereitet, wird sie erst nach einiger Zeit klar; mit Alkohol dargestellt, trübt sie sich dagegen oft erst beim längeren Stehen, doch findet zuweilen wieder das Umgekehrte statt. Zuweilen setzen sich wollige Flocken, vielleicht Benzimid, ab. Das Wasser zeigt einen starken Geruch und Geschmack nach Blausäure und Bittermandeln; es verändert sich nach und nach an der Luft und muss daher in kleinen, ganz damit angefüllten und gut verschlossenen Gläsern an einem kühlen Ort aufbewahrt werden. Es wirkt giftig.

Die Hauptbestandtheile des Wassers sind Benzoylwasserstoff und Cyanwasserstoffsäure, sie bedingen die Wirksamkeit desselben; die Menge dieser Bestandtheile wechselt nicht nur nach der verschiedenen Vorschrift, sondern auch bei verschiedenen Mandeln. Die Menge des Oels soll, nach Duflos, 1,20 Proc. betragen; sie wechselt, denn man sieht, wenn man genau nach derselben Vorschrift arbeitet, zuweilen sich Oel aus dem Destillat abscheiden, ein anderes Mal nicht. Zugleich wechselt auch die Menge der Blausäure begreiflich; da diese Säure jedenfalls einen besonders wirksamen Bestandtheil des Wassers bildet, und seine Menge sich leicht bestimmen lässt, so fordern die meisten Pharmakopoeen, dass das Destillat eine bestimmte Quantität Blausäure enthalten muss; 1 Unze Bittermandelwasser soll nach der preussischen Pharmakopoe $^2/_3$ oder $^7/_{10}$ Gran wasserfreier Blausäure enthalten, daher $3^1/_3$ bis $3^1/_2$ Gran Cyansilber oder beim Glühen $2^2/_3$ Gran metallisches Silber liefern; nach der württembergischen Pharmakopoe soll es $^1/_2$ Gran Blausäure enthalten, und daher $2^1/_2$ Gran Cyansilber, nach dem Glühen 2 Gran Silber liefern. Da die Blausäure im flüchtigen Oel gelöst ist, so lässt sie sich nicht unmittelbar durch Silberlösung vollständig fällen. Zur Bestimmung derselben wird daher das Wasser mit gelöstem salpetersauren Silberoxyd und etwas Ammoniak versetzt; nachdem es einige Zeit gestanden hat, wird etwas Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction hinzugefügt, worauf sich alles Cyansilber absetzt; es wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen als Cyansilber gewogen, oder getrocknet durch Glühen als Silber bestimmt. 1 Thl. wasserfreie Blausäure giebt 5 Thle. Cyansilber oder 4 Thle. metallisches Silber.

Sehr genau wird die Blausäure im Bittermandelwasser durch Titriren bestimmt, indem man dasselbe mit überschüssigem Kali und ein wenig Chlornatriumlösung versetzt, und dann von einer titrirten Silberlösung zusetzt, bis eine sichtbare, beim Umschütteln nicht wieder ver-

Digitized by Google

schwindende Trübung eintritt. Hierbei hat sich aus 2 Aeq. Cyankalium und 1 Aeq. Silbersalz das lösliche Doppelsalz KGy + AgGy gebildet; daher entspricht 1 Aeq. Silber 2 Aeq. Cyanwasserstoff; oder 100 Thle. salpetersaures Silberoxyd zeigen hier 31,77 Cyanwasserstoff, oder 100 Thle. metallisches Silber 50,0 an (s. die Beschreibung des Verfahrens bei Cyanwasserstoff).

Das Bittermandelwasser ist ein höchst unsicheres Präparat; sein Gehalt an Oel und Blausäure und auch wohl die relative Menge derselben wechselt nicht nur nach der Art der Darstellung, sondern auch nach der Sorgfalt dabei, und selbst nach der Beschaffenheit der bitteren Mandeln. Man hat daher vorgeschlagen die Lösung durch Mischen von rohem Bittermandelöl mit Wasser darzustellen, aber man erhält so wenigstens auch kein bestimmtes Product, da der Blausäuregehalt im Oel jedenfalls bedeutend wechselt; aus reinem Benzoylwasserstoff, Blausäure und Wasser eine Mischung zu bereiten, scheint auch wenig geeignet, besonders da solche Mischungen sich leichter verändern als das durch Destillation über Mandeln bereitete Wasser. Das sicherste Präparat wird immer noch, nach Liebig's und Wöhler's Vorschlag, aus einer Amygdalinlösung durch Zusatz von Mandelemulsion bereitet; hier bietet sich die Schwierigkeit, dass man keinen Anhaltspunkt hat, zu erkennen, wann alles Amygdalin zerlegt ist, und dass diese Lösung sich wegen der leichten Zersetzbarkeit der Emulsion nicht wohl vorräthig halten lässt; auf der anderen Seite wird das Bittermandelwasser in so kleinen Dosen verordnet, dass es nicht wohl thunlich wäre, jedes Mal die Mischung frisch darzustellen.

Das Bittermandelwasser ist den Hauptbestandtheilen nach wohl identisch mit dem über Kirschlorbeerblätter destillirten Wasser (*Aqua lauro-cerasi*), und, da dieses auch in Hinsicht auf constante Zusammensetzung, Haltbarkeit u. s. w. keine Vortheile bietet, so wird ersteres wohl zweckmässig demselben dort substituirt, wo man sich leichter die bitteren Mandeln als frische Kirschlorbeerblätter verschaffen kann. Das Bittermandelwasser unterscheidet sich vom Kirschlorbeerwasser dadurch, dass es beim Vermischen mit kaustischem Ammoniak bald stark milchig wird, was bei jenem erst nach längerer Zeit und nicht in demselben Grade stattfindet. *Fe.*

Bittersäure, syn. mit Trinitrophenylsäure, s. Phenylsäure. 1ste Aufl. Bd. VI, S. 205.

Bittersalz, syn. mit krystallisirter schwefelsaurer Magnesia unter Schwefelsaure Salze.

Bittersalzwasser und Bitterwasser werden die Mineralwässer genannt, welche durch ihren Gehalt an Magnesiasalzen ausgezeichnet sind (s. Bd. V, S. 319), Hierher gehören namentlich das Epsomer, das Pülnaer, Seidlitzer, Saidschützer, das Friedrichshaller, Kissinger u. a.

Bitterspath s. Bitterkalk und Magnesit.

Bitterstein s. Saussurit.

Bitterstoff, Bitter, Bitterer Extractivstoff, extractiver Bitterstoff, *Principium amarum.* Viele Pflanzenstoffe geben ein bitteres Extract; man glaubte früher, dass hier ein gemeinschaftlicher Bestandtheil, das *Principium amarum*, vorhanden und dessen Haupteigenschaft eben der bittere Geschmack sei. Nachdem man verschiedene bitter schmeckende chemische Verbindungen, wie Chinin u. a. Basen, die Pikrinsäure u. s. w. kennen gelernt hatte, bezeichnete man den unkrystallinischen und in vielen Pflanzen sich findenden Extractivstoff als Bitterstoff; je nach dem Geschmack bezeichnete man ihn wohl noch als milde bitteren, scharf bitteren, oder narkotisch bitteren. Diese Bitterstoffe wurden dann aus verschiedenen bitteren Pflanzenstoffen dargestellt, durch Auskochen mit Wasser, Eindampfen des Extractes, Ausziehen mit wässerigem Alkohol, Eindampfen der Lösung und Behandeln des Rückstandes mit absolutem Alkohol, der Harz u. dergl. auszieht, während der Bitterstoff zurückbleibt. Um ihn noch weiter zu reinigen, wurde er wohl in Wasser gelöst, durch neutrales essigsaures Blei zuerst die Farbstoffe und dann aus dem Filtrat durch Bleiessig der Bitterstoff gefällt, worauf der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft werden soll. Auch durch Kochen mit Holzkohle oder Thierkohle wird manchen, aber nicht allen bitteren Extracten der bitter schmeckende Bestandtheil entzogen. Die so erhaltene mehr oder weniger braune Masse, ein Gemenge verschiedener Substanzen, ist getrocknet zerreiblich, geruchlos, von bitterem Geschmack, sie löst sich in Wasser oder in wässerigem Alkohol, nicht aber in reinem Alkohol, Aether, ätherischen oder fetten Oelen. Die Masse wird durch Einwirkung von Alkalien dunkelbraun gefärbt, und bildet mit den Erden und den meisten Metalloxyden unlösliche Verbindungen.

Manche Vegetabilien werden wegen ihres bitteren Geschmackes in der Heilkunde geschätzt, und man schreibt ihnen besonders eine magenstärkende Wirkung zu. Doch wirken einige bittere Substanzen energischer, zum Theil giftig, wie das Bitter aus der Columbowurzel, der Coloquinten, den Sennesblättern u. a.

Aus manchen bittern Pflanzenstoffen hat man bitter schmeckende Körper reiner dargestellt, so das Absinthiïn (aus dem Wermuth), das Aloïn oder Aloëbitter aus der Aloë (s. d. Art.); das Gentianin aus der Entianwurzel; in vielen Fällen hat man aber auch unreine extractartige Massen mit besonderen Namen bezeichnet, wie das Menyanthin aus dem Bitterklee (*Menyanthes trifoliata*) u. s. w. *Fe.*

Bitterstoffe, künstliche; Bitter, künstliche, sind früher die unreinen Zersetzungsproducte, hauptsächlich Nitroverbindungen, genannt, welche aus Aloë, Indigo, Seide, Extracten u. s. w. durch Salpetersäure erhalten werden, und die man theils noch specieller nach dem ersten Entdecker Chevreul, Welter u. A. benannte (s. d. Trinitrophenylsäure 1ste Aufl. Bd. VI, S. 205).

Digitized by Google

Alphabetisches Register.

A.

Seite

Animalisation 1
Animeharz . . . . —
Animin 2
Anion 3
Anisal, syn. mit Anisylwasserstoff .
Anisalkohol . . . . —
Anisamid und Anisanilid, syn. mit Anisylamid und Anisylanilid.
Anisaminsäure syn. mit Amidoanisylsäure, s. unter Anisylsäure.
Anisen, syn. mit Toluol.
Anishydramid 4
Anisidid . . . . —
Anisidin 5
 Nitranisidin 6
  Benznitranisidid (*Benzanisidide nitrique*) . . . . . —
  Cinnnitranisidid (*Cinnanisidide nitrique*) 7
  Verbindungen des Nitranisidins mit Säuren . . . . —
  Chlorwasserstoffsaures Nitranisidin . . . . —
  Bromwasserstoffsaures Nitranisidin . . . . —
  Schwefelsaures Nitranisidin . —
  Salpetersaures Nitranisidin . —
 Binitranisidin . . . . —
Anisin 8
Anisinsäure, syn. mit Anisylsäure.
Anisinsalpetersäure s. Nitranisylsäure unter Anisylsäure.
Anisöl . . . . —
  Anisstearopten, Aniscamphor, Fenchelstearopten, Fenchelcamphor 9
Anisoïn s. Anisstearopten unter Anisöl.
Anisoïnsäure 11
  Anisoïnsaurer Baryt . . . 12
  Anisoïnsaures Natron . . . —
  Anisoïnsaures Silberoxyd . . —
Anisol . . . . —
  Verwandlungen des Anisols:
   1) Durch Schwefelsäure . 13
   2) Durch Salpetersäure . 14
    a) Nitranisol . . . 14
    b) Binitranisol . . . —
    c) Trinitranisol . . 15
   3) Durch Salzbilder . . 16
Anisolschwefelsäure, syn. mit Sulfanisolsäure; s. d. unter Anisol.
Anissäure, syn. mit Anisylsäure.
Anissalpetersäure, s. Nitranisylsäure unter Anisylsäure.
Anisstearopten s. unter Anisöl.
Anisulmin . . . . —
Anisyl . . . . —
Anisylamid und Anisylanilid s. unter Anisylchlorid.
Anisylbromid 18
Anisylchlorid . . . . —
Anisylige Säure, syn. mit Anisylwasserstoff.
Anisylsäure 19
  Verwandlungen der Anisylsäure 21
 Chloranisylsäure:
  Chloranisinsäure, Chlordragonsäure; Chlordragonisinsäure 22
  Chloranisylsaures Aethyloxyd —
  Chloranisylsaures Methyloxyd 23
 Bromanisylsäure:
  Bromanisinsäure, Bromdragonsäure, Bromodragonesinsäure . . . . —
  Bromanisylsaures Aethyloxyd —
  Bromanisylsaures Methyloxyd 24
 Nitranisylsäure:
  Nitranissäure, Nitranisinsäure, Nitroanisylsäure, Nitrodragonsäure, Anissalpetersäure, Anisinsalpetersäure, Esdragonsalpetersäure, Dragonsalpetersäure, Nitrodragonesinsäure . . . . . . —
  Nitranisylsaures Aethyloxyd . 25
  Nitranisylsaures Methyloxyd . —
  Anisylsäure mit Nitranisylsäure . . . . —

Digitized by Google

Seite

Nitranisylsäure mit Chloranisylsäure 26
Nitranisylsäure mit Bromanisylsäure —
Chrysanisylsäure:
Chrysanisinsäure, Chrysanissäure 27
Chrysanisylsaure Salze —
Chrysanisylsaures Aethyloxyd —
Chrysanisylsaures Ammoniumoxyd 28
Chrysanisylsaures Silberoxyd —
Amidoanisylsäure:
Anisaminsäure —
Anisylsäureanhydrid 29
Anisylsaure Salze —
Anisylsaures Aethyloxyd, Anisinäther —
Anisylsaures Ammoniumoxyd 30
Anisylsaurer Baryt —
Anisylsaures Bleioxyd —
Anisylsaures Kali —
Anisylsaures Methyloxyd —
Anisylwasserstoff 31
Anishydramid 33
Anisin —
Anitrohumin 34
Anitrohuminsäure —
Anitrokrensäure —
Anitrooxykrensäure —
Anitrosatzsäure —
Ankerit —
Anlassen —
Anlaufen 35
Anode —
Anorthit —
Anotto —
Anoxoluin —
Anoxydische Körper 36
Anquicken s. Amalgam u. Amalgamation.
Anschiessen —
Antalogen —
Anthemis arvensis —
Anthokirrin —
Anthokyan s. Blau der Blumenblätter.
Antholeucin s. Weiss der Blumenblätter.
Anthophyllit 37
Anthosiderit —
Anthoxanthin s. Gelb der Blumenblätter, erste Aufl. Bd III. S. 427.
Anthoxanthum odoratum —
Anthracen, Anthracin, syn. mit Paranaphtalin (s. 1. Aufl. Bd. VI, S. 87).
Anthracit —
Anthracokali 38
Anthracolith, Anthraconit —
Anthracometer, Kohlensäuremesser —
Anthraconit s. Anthracolith.
Anthracoxen 39
Anthranilsäure s. Carbanilsäure unter Anilin (Bd. I).

Anthrazothionsäure [illegible]
Anthropin, Anthropinsäure —
Anthropinsäure s. Anthropin.
Antiarharz [illegible]
Antiarin [illegible]
Antichlor [illegible]
Anticholerasäure [illegible]
Antigorit —
Antimiasmatische Mittel, Miasmen zerstörende Körper, s. Desinficiren.
Antimon —
Antimon, Bestimmung u. Trennung [illegible]
Antimonarsen [illegible]
Antimonasche [illegible]
Antimonbaryt, prismatischer —
Antimonbleierz, syn. mit Bournonit (s. d.).
Antimonblende s. Rothspiessglanzerz.
Antimonblüthe s. Weissspiessglanzerz.
Antimonblumen, *flores Antimonii* s. Antimonoxyd S. 81.
Antimonbromid —
Antimonchloride [illegible]
Antimonchlorid:
Antimonchlorür, Dreifach- oder Anderthalb-Chlorantimon —
Antimonbutter, Spiessglanzbutter oder Spiessglanzöl [illegible]
Antimonchlorid-Ammoniak —
Ammonium-Antimonchlorid [illegible]
Barium-Antimonchlorid —
Calcium-Antimonchlorid —
Kalium-Antimonchlorid —
Natrium-Antimonchlorid —
Antimonoxychlorid —
Antimonperchlorür [illegible]
Antimonperchlorid:
Antimonsuperchlorid, Antimonchlorid, Fünffach- (oder Zweieinhalbfach-) Chlorantimon —
Antimonperchlorid - Ammoniak [illegible]
Antimonperchlorid - Cyanwasserstoff —
Antimonchlorosulfid s. bei Antimonperchlorid, Zersetzung durch Schwefelwasserstoff S. 68.
Antimonerze —
Antimonfahlerz s. Fahlerz.
Antimonfluoride 70
Antimonfluorid:
Antimonfluorür, Fluorantimon —
Ammonium - Antimonfluorid, Ammoniumfluorantimoniit 71
Kalium - Antimonfluorid, Kaliumfluorantimoniit —
Lithium - Antimonfluorid, Lithiumfluorantimoniit 72
Natrium-Antimonfluorid, Natriumfluorantimoniit —
Antimon, gediegen —
Antimonglanz s. Grauspiessglanzerz.
Antimonglas —

Digitized by Google

Seite

ntimonige Säure 73
ntimonjodsulfid s. Antimonsulfid S. 124.
ntimonjodid 74
Antimonoxyjodid . . . . . —
ntimonit, syn. mit Grauspiessglanzerz.
ntimonium crudum, syn. Antimonsulfid, krystallinisches.
ntimonium diaphoreticum . . . 75
ntimonkermes 76
ntimonkupferglanz s. Kupferantimonglanz Bd. IV.
ntimonleber, Hepar antimonii, Sulfantimoniite der Alkalimetallsulfurete s. unter Antimonsulfid S. 124 und 125.
ntimonlegirungen . . . . —
Antimon-Arsen . . . . . . —
Antimon-Blei . . . . —
Antimon-Eisen 77
Antimon-Gold . . . . . . —
Antimon-Kalium . . . . . —
Antimon-Kobalt 78
Antimon-Kupfer . . . . . . —
Antimon-Kupfer-Blei . . . —
Antimon-Natrium . . . . . —
Antimon-Nickel . . . . . . —
Antimon-Platin . . . . . . —
Antimon-Quecksilber . . . —
Antimon-Silber . . . . . . —
Antimon-Zink . . . . . . —
Antimon-Zinn 79
Antimon-Zinn-Kupfer . . . —
Antimon-Zinn-Kupfer-Wismuth . . . . —
Antimon-Zinn-Zink-Kupfer . —
Antimon-Zinn-Wismuth-Blei . —
ntimonleuchtstein . . . . . . —
ntimonnickel, Antimonnickelkies, s. Nickelantimon, Nickelantimonglanz.
ntimonocker s. antimonsaures Bleioxyd S. 111.
ntimonoxychlorid, -oxyjodid, -oxysulfid s. unter Antimonchlorid, -jodid, -sulfid.
ntimonoxyd 80
ntimonoxydhydrat 82
ntimonoxydsalze 83
ntimonoxysulfid 84
ntimonphyllit s. Weissspiessglanzerz.
ntimonradicale, organische . . . —
Antimonäthyle:
Stibtriäthyl 86
Stibtriäthylverbindungen . . 87
Stibtriäthylbromür (Bromstibtriäthyl) 88
Stibtriäthylchlorür (Chlorstibtriäthyl) 89
Stibtriäthylcyanür (Cyanstibtriäthyl) . . . . —
Stibtriäthyljodür (Jodstibtriäthyl) . . . . —
Stibtriäthyloxybromür (Bromstibtriäthyl von Merck) . 90
Stibtriäthyloxychlorür (Chlorstibtriäthyl von Merck) . . —
Stibtriäthyloxyd . . . . . —
a) Oxyd von Löwig u. Schweizer . . . . —
b) Oxyd von Merck . . 91
Antimonigsaures Stibtriäthyloxyd . . . . —
Essigsaures Stibtriäthyloxyd . 92
Kohlensaures Stibtriäthyloxyd —
Salpetersaures Stibtriäthyloxyd:
a) Einfachsaures . . . —
b) Zweifachsaures . . —
Schwefelsaures Stibtriäthyloxyd:
a) Einfachsaures Salz . 93
b) Zweifachsaures . . —
Stibtriäthyloxyjodür (Stibtriäthyljodür von Merck) . . —
Stibtriäthylseleniür 94
Stibtriäthylsulfür . . . . . —
Stibtriäthylsulfür-Antimonsulfür (Sulfantimonigsaures Stibtriäthylsulfür) 95
Stibäthylium:
Stibteträthylium, Antimonteträthylium . . . . . —
Verbindungen des Stibäthyliums . . . . —
Stibäthyliumbromür (Bromstibäthylium) . . . . . —
Stibäthyliumchlorür (Chlorstibäthylium) . . . . . —
Stibäthyliumchlorür-Platinchlorid . . . . —
Stibäthyliumchlorür-Quecksilberchlorid 96
Stibäthyliumjodür (Jodstibäthylium) . . . . . . —
Stibäthyliumjodür-Quecksilberjodid . . . . . . —
Stibäthyliumoxydhydrat (Antimonteträthyloxydhydrat) . 97
Stibäthyliumoxydverbindungen —
Ameisensaures Stibäthyliumoxyd . . . . —
Bernsteinsaures Stibäthyliumoxyd . . . . —
Essigsaures Stibäthyliumoxyd —
Kohlensaures Stibäthyliumoxyd —
Oxalsaures Stibäthyliumoxyd —
Salpetersaures Stibäthyliumoxyd 98
Schwefelsaures Stibäthyliumoxyd . . . . —
Traubensaures Stibäthyliumoxyd . . . . —
Weinsaures Stibäthyliumoxyd:
a) Neutrales . . . . —
b) Saures . . . . . —
Stibäthyliumsulfür . . . . —
Antimonamyle . . . . —

Seite

Stibtriamyl:
- Stibamyl, Antimontriamyl . . . 98
- Stibtriamylverbindungen . . . 99
- Stibtriamylbromür (Bromstibtriamyl) . . . —
- Stibtriamylchlorür (Chlorstibtriamyl) . . . 100
- Stibtriamyljodür (Jodstibtriamyl) . . . —
- Stibtriamyloxyd . . . —
- Stibtriamyloxydverbindungen:
  - Antimonigsaures Stibtriamyloxyd, basisches Stibtriamylantimonoxyd . . . —
- Essigsaures Stibtriamyloxyd . . . 101
- Salpetersaures Stibtriamyloxyd . . . —
- Schwefelsaures Stibtriamyloxyd . . . —
- Stibtriamylsulfür . . . —
- Stibtriamylsulfür - Antimonsulfür . . . —

Stibbiamyl . . . 102
- Stibbiamylchlorür . . . —
- Stibbiamyloxyd . . . —
- Kohlensaures Stibbiamyloxyd . . . —
- Salpetersaures Stibbiamyloxyd und
- Schwefelsaures Stibbiamyloxyd . . . —

Antimonmethyle.

Stibtrimethyl:
- Stibmethyl, Antimonmethyl, Antimontrimethyl . . . 103
- Stibmethylium (Antimonmethylium) (Antimontetramethyl) . . . —
- Stibmethyliumbromür (Bromstibmethylium) . . . 104
- Stibmethyliumchlorür (Chlorstibmethylium) . . . —
- Stibmethyliumchlorür - Platinchlorid . . . —
- Stibmethyliumcyanür (Cyanstibmethylium) . . . 105
- Stibmethyliumjodür (Jodstibmethylium) . . . —
- Stibmethyliumoxd . . . 106
- Essigsaures Stibmethyliumoxyd . . . —
- Kohlensaures Stibmethyliumoxyd:
  - a) Neutrales . . . —
  - b) Zweifach-saures . . . 107
- Oxalsaures Stibmethyliumoxyd . . . —
- Salpetersaures Stibmethyliumoxyd . . . —
- Schwefelsaures Stibmethyliumoxyd:
  - a) Neutrales . . . —
  - b) Zweifach-saures . . . —
- Saures weinsaures Stibmethyliumoxyd . . . 108
- Stibmethyliumsulfür, Einfach-Schwefelstibmethylium . . . —

Antimonsäure . . . —
- Antimonsäurehydrat . . . 109
- Metaantimonsäurehydrat . . . 109

Antimonsaure Salze . . . —
- Antimonsaures Ammoniumoxyd . . . 110
- Metaantimonsaures Ammoniumoxyd . . . —
- Saures metaantimonsaures Ammoniumoxyd . . . —
- Antimonsaures Antimonoxyd . . . —
- Antimonsaurer Baryt . . . 111
- Antimonsaures Bleioxyd . . . —
- Antimonsaures Eisenoxydul . . . 112
- Antimonsaures Eisenoxyd . . . —
- Antimonsaures Kali . . . —
- Saures antimonsaures Kali . . . —
- Metaantimonsaures Kali . . . —
- Antimonsaurer Kalk . . . 113
- Antimonsaures Kobaltoxydul . . . —
- Antimonsaures Kupferoxyd . . . 114
- Antimonsaures Lithion . . . —
- Antimonsaure Magnesia . . . —
- Antimonsaures Manganoxydul . . . —
- Antimonsaures Natron . . . —
- Saures metaantimonsaures Natron . . . —
- Antimonsaures Nickeloxydul . . . 115
- Antimonsaures Quecksilberoxyd . . . —
- Antimonsaurer Strontian . . . —
- Antimonsaure Thonerde . . . —
- Antimonsaures Zinkoxyd . . . —

Antimonsafran . . . —

Antimonseleniuret . . . 116

Antimonsilber, Antimonsilberblende s. Silberantimon u. Rothgültigerz.

Antimonsuboxyd . . . —

Antimonsulfide . . . —
- Antimonsulfid:
  - Sulfantimonige Säure, Dreifach- oder Anderthalbfach-Schwefelantimon, Antimonsulfür . . . —
  - Krystallisirtes oder krystallisches Antimonsulfid, Spiessglanz . . . 117
  - Amorphes Antimonsulfid, braunrothes Schwefelantimon, zum Theil Mineralkermes, Karthäuser Pulver . . . 120
  - Verhalten der fixen kaustischen Alkalien gegen Schwefelantimon . . . 125
  - Verhalten der kohlensauren Alkalien gegen Schwefelantimon . . . 129
  - Verhalten des amorphen Schwefelantimons zu Antimonoxyd . . . 131
  - Verhalten von Baryt, Kalk und anderen Oxyden gegen Schwefelantimon . . . —
- Antimonpersulfür:
  - Antimonsulfid . . . 132

Digitized by Google

Seite

Antimonpersulfid:
Sulfantimonsäure, Fünffach- oder Zweieinhalbfach-Schwefelantimon, Spiessglanzschwefel, Goldschwefel . . 132
Antimonpersulfidsalze, Sulfantimoniate 134
Ammonium-Antimonpersulfid, Ammoniumsulfantimoniat . 135
Barium-Antimonpersulfid, Bariumsulfantimoniat . . . 136
Blei-Antimonpersulfid, Bleisulfantimoniat . . . . . —
Calcium-Antimonpersulfid, Calciumsulfantimoniat (*Sulpho stibias-calcicus* (Berzelius). — Antimonpersulfid-Schwefelcalcium; Schwefelantimoncalcium 137
Eisen-Antimonpersulfid, Eisensulfantimoniat . . . . . —
Kadmium-Antimonpersulfid, Kadmiumsulfantimoniat . —
Kalium-Antimonpersulfid, Kaliumsulfantimoniat . . . —
Kalium-Antimonpersulfid mit antimonsaurem Kali . . 138
Kobalt-Antimonpersulfid, Kobaltsulfantimoniat . . . —
Kupfer-Antimonpersulfid, Kupfersulfantimoniat . . . —
Magnesium-Antimonpersulfid, Magnesiumsulfantimoniat . 139
Mangan-Antimonpersulfid, Mangansulfantimoniat . . —
Natrium-Antimonpersulfid, Natriumsulfantimoniat . . —
Nickel-Antimonpersulfid, Nickelsulfantimoniat . . . 140
Quecksilber-Antimonpersulfid, Quecksilbersulfantimoniat:
a) Antimonpersulfid-Quecksilbersulfuret . —
b) Antimonpersulfid-Quecksilbersubsulfuret 141
Silber-Antimonpersulfid, Silbersulfantimoniat . . . . . —
Strontium-Antimonpersulfid, Strontiumsulfantimoniat . —
Uran-Antimonpersulfid, Uransulfantimoniat . . . . . —
Wismuth-Antimonpersulfid, Wismuthsulfantimoniat . . —
Zink-Antimonpersulfid, Zinksulfantimoniat . . . . . —
Antimonsulfidhydrat . . . . —
Antimonsulfojodid s. S. 124.
Antimonsulfoperchlorid s. Antimonperchlorid.
Antimonwasserstoff 142
Starrer Antimonwasserstoff . 143
Antimonyl 144
Antimonzinnober (*Cinnabaris Antimonii*) . . . . —
Antimonzinnober 144
Antiphlogistische Theorie 145
Antirrhin s. Anthokirrin.
Antirrhinsäure 146
Antirrhinum cymbalaria L., A. linaria L. und A. majus L. . . . —
Antiseptica, Fäulnisswidrige Mittel (s. d. Art. erste Aufl. Bd. III, S. 22).
Antitartersäure . . . . —
Antiweinsäure . . . . —
Antrimolith . . . . —
Antyrrhinsäure . . . . —
Anylamid syn. mit Nitrosalicylamid, s. d. unter Salicylamid.
Anziehung, chemische, s. Verwandtschaft.
Apatelit 147
Apatit . . . . —
Apatoid 148
Apelaïnsäure, syn. mit Azelaïnsäure.
Aphanes . . . . —
Aphanit s. Diorit.
Aphlogistische Lampe . . . . . . —
Aphrit 149
Aphrizit . . . . —
Aphrodit . . . . —
Aphronitrum . . . . —
Aphrosiderit . . . . —
Aphtalose s. Arkanit.
Aphtonit . . . . —
Apin, syn. mit Porphyroxin (s. d. Art. erste Aufl. Bd. VI, S. 626).
Apiin 150
Apios tuberosa 152
Apirin s. Apyrin.
Apium graveolens 153
Aplit . . . . —
Aplom s. Granat.
Apoglucinsäure s. Glucinsäure.
Apokrensäure s. Humussäure.
Apoll's Thränen . . . . —
Apophyllensäure . . . . —
Apophyllensaures Ammoniumoxyd 155
Apophyllensaurer Baryt . . —
Apophyllensaures Silberoxyd —
Apophyllensaures mit salpetersaurem Silberoxyd . . . —
Apophyllit . . . . —
Aporetin 156
Aposepidin . . . . —
Aposepsie, syn. für Vermoderung (s. d. Art.).
Apothema . . . . —
Apparat 157
Appert's Methode s. Conservirung der Nahrungsstoffe.
Apyre . . . . —
Apyrin . . . . —
Apyrit . . . . —
Aqua Binelli 158
Aqua fortis simplex u. Aq. f. duplex, syn. für einfaches und doppeltes Scheidewasser (s. Salpetersäure).

Digitized by Google

Seite

Aquamarin 158
Aqua oxymuriatica, syn. für Chlorwasser.
Aqua reginae . . . . —
Aqua regis 159
Aquila alba, mitigata, coelestis, Mercurii . . . . —
Arabin . . . . —
Arachin . . . . —
Monarachin 160
Biarachin . . . . —
Triarachin . . . . —
Arachinamid . . . . —
Arachinsäure 161
Arachinsaure Salze 162
Arachinsaures Aethyloxyd . —
Arachinsaures Ammoniumoxyd 163
Arachinsaures Amyloxyd . . —
Arachinsaurer Baryt . . . —
Arachinsaures Kali . . . . —
Arachinsaurer Kalk . . . —
Arachinsaures Kupferoxyd . —
Arachinsaure Magnesia . . —
Arachinsaures Methyloxyd . 164
Arachinsaures Natron . . . —
Arachinsaures Silberoxyd . —
Arachinsaurer Strontian . . —
Arachis hypogaea L. . . . . . . —
Arachyl 165
Aräometer . . . . —
I. Aräometer mit Scale . . . 166
Arten des Volumen- oder Scalen-Aräometers . . . 173
A. Allgemeine Aräometer —
a) Aräometer mit theoretischer Scale . . —
b) Aräometer mit empirischer od. gleichförmig getheilter Scale 174
α) Aräometer von beständigem Gewicht mit gleichförmiger Scale . . . . . —
β) Aräometer von veränderlichem Gewicht mit gleichförmiger Scale 181
B. Besondere Aräometer 182
II. Gewichts-Aräometer . . . 183
Araeon 191
Araeoxen . . . . —
Arbol-a-Brea-Harz . . . . —
Arbor Dianae 192
Arbutin 193
Arcanum 194
Archil, syn. für Orseille.
Arctostaphylos uva ursi Spr. . . . 195
Arctuveïn } s. Arbutin.
Arctuvin }
Arekanüsse . . . . —
Arendalit s. Epidot.
Arenilla . . . . —

Arethase s. Arsenmethyl.
Arfvedsonit s. Hornblende 1ste Aufl. Bd. III, S. 914.
Argensulfid s. Ammoniumrhodanür.
Argentan s. Neusilber.
Argentine 195
Argentit, syn. für Silberglanz.
Argillium (von *argilla*, Thon), syn. mit Aluminium.
Argyritis oder Silberglätte s. Bleioxyd.
Argyrolith 196
Aricin . . . . —
Chlorwasserstoff-Aricin . . 197
Platindoppelsalz . . . . . —
Jodwasserstoff-Aricin . . . 198
Schwefelsaures Aricin . . . —
Aridium . . . . —
Aristolochia clematitis L. 199
Aristolochia serpentaria . . . . —
Aristolochiengelb } s. Aristolochia
Aristolochinsäure } clematitis.
Aristolochin 200
Arkanit . . . . —
Arkansit, syn. Brookit.
Arki s. Arsa.
Arkose 201
Arktizit s. Wernerit.
Armenischer Stein . . . . . . —
Armentum album . . . . —
Arnicin . . . . —
Aroma 202
Aroph . . . . —
Arquerit . . . . —
Arragonit . . . . —
Arrak 205
Arrow-root . . . . —
Arsa 207
Arsarat . . . . —
Arsen . . . . —
Arsen, Bestimmung desselben . . 211
Trennung der arsenigen Säure und der Arsensäure von anderen Oxyden 214
Arsen, Entdeckung und Abscheidung bei gerichtlichen Untersuchungen 219
Arsen, gediegen 241
Arsenantimon s. Antimonarsen.
Arsenblende . . . . —
Rothe Arsenblende, Realgar —
Gelbe Arsenblende, Auripigment, Operment, Rauschgelb . . . . —
Arsenblüthe, Arsenikblüthe, Arsenit —
Arsenbromid . . . . —
Arsenchlorid 242
Arsenchlorid-Ammoniak . . —
Arseneisen 243
Arsenerze . . . . —
Arsenfahlerze 244
Arsenfluorid . . . . —
Arsenglanz . . . . —
Arsenglas, gelbes . . . . —
Arsenglas, rothes . . . . —

Digitized by Google

	Seite
Arsenide	245
Arsenige Säure s. Arsensäuren.	
Arsenik s. Arsen und Arsenige Säure.	
Arsen, rother, s. Arsenglas.	
Arsenik, weisses Arsenikmehl, s. Arsenige Säure unter Arsensäuren.	
Arsenikalkies s. Arsenkies.	
Arsenikbutter, syn. Arsenchlorid.	
Arsenikeisensinter, Arseneisensinter s. Eisenpecherz.	
Arsenikleber, fixe	246
Arsenikleber, flüchtige, Arseniksalmiak	—
Arsenikleuchtstein	—
Arsenikmehl s. Arsenige Säure.	
Arseniköl, ätzendes, syn. Arsenchlorid.	
Arsenikrubin s. Arsenglas, rothes.	
Arseniksinter, Arsensinter	—
Arseniosiderit	—
Arsenit, syn. mit Arsenblüthe.	
Arsenjodid	—
Arsenkies	247
Arsenkobalt	—
Arsenkobaltkies	—
Arsenkupfer	—
Arsenleber s. Arsenikleber.	
Arsenlegirungen s. Arsenide.	
Arsenleuchtstein s. Arsenikleuchtstein.	
Arsenmangan	—
Arsenmehl s. Arsenikmehl.	
Arsenmetalle s. Arsenide.	
Arsennickel	248
Arsenöl s. Arseniköl.	
Arsenomelan	—
Arsenosiderit	—
Arsenphosphor	—
Arsenphyllit	—
Arsenradicale, organische:	
Verbindungen des Arsens mit den Alkoholradicalen	—
Verbindungen des Arsens mit Aethyl:	
Arsenbiäthyl (Arsendiäthyl, Aethylkakodyl)	249
Verbindungen des Arsenbiäthyls:	
a) Mit 1 Aeq. Metalloïd	252
Arsenbiäthyljodür, Aethylkakodyljodür	—
Arsenbiäthyloxyd	—
b) Mit 3 Aeq. Metalloïd:	
Arsenbiäthylchlorid	—
Arsenbiäthylchlorid - Quecksilberoxyd, Dreifach-Chlorarsenbiäthyl - Quecksilberoxyd	—
Arsenbiäthylsäure, Aethylkakodylsäure	253
Arsenbiäthylsaure Salze. Arsenbiäthylsaurer Baryt	254
Arsenbiäthylsaures Bleioxyd	—
Arsenbiäthylsaures Eisenoxyd	—
Arsenbiäthylsaures Kupferoxyd	—
Arsenbiäthylsaures Quecksilberoxyd	254
Arsenbiäthylsaures Quecksilberoxydul	—
Arsenbiäthylsaures Silberoxyd	—
Arsentriäthyl	—
Verbindungen des Arsentriäthyls	255
Arsentriäthylbromür (Bromarsentriäthyl)	—
Arsentriäthylchlorür	—
Arsentriäthylchlorür - Quecksilberoxydul, Arsentriäthyloxychlorür-Quecksilberchlorür	—
Arsentriäthyljodür, Jodarsentriäthyl	256
Arsentriäthyljodür - Zinkäthyljodür	—
Arsentriäthyloxyd	—
Salpetersaures Arsentriäthyloxyd	257
Arsentriäthylsulfür, Schwefelarsentriäthyl	—
Arsenäthylium	258
Arsenäthyliumbromür, Bromarsenäthylium	—
Arsenäthyliumchlorür, Chlorarsenäthylium	—
Arsenäthyliumchlorür - Platinchlorid	—
Arsenäthyliumjodür, Jodarsenäthylium	—
Arsenäthyliumoxydhydrat	259
Zweifach-schwefelsaures Arsenäthyliumoxyd	—
Verbindungen des Arsens mit Methyl:	
Arsenbimethyl	—
Verbindungen des Kakodyls mit Brom, Chlor, Cyan, Fluor und Jod	263
Kakodylbromür, Bromarsin	—
Basisches Kakodylbromür	—
Kakodylsuperbromid, kakodylsaures	264
Kakodylchlorid, kakodylsaures	—
Kakodylchlorür, Chlorarsin	265
Wasserhaltiges Kakodylchlorür	266
Basisches Kakodylchlorür	—
Kakodyl - Kupferchlorür	—
Kakodyl-Platinchlorid	267
Kakodylsuperchlorid u. kakodylsaures Kakodylsuperchlorid	—
Kakodylcyanür, Cyanarsin	268
Kakodylfluorür	269
Kakodylsuperfluorid, kakodylsaures	270
Kakodyljodür, Jodarsin	—
Basisches Kakodyljodür	—
Verbindungen des Kakodyls mit Sauerstoff	271
Kakodyloxyd, Alkarsin	—

Digitized by Google

	Seite
Erytrarsin	274
Phosphorsaures Kakodyloxyd	—
Salpetersaures Kakodyloxyd	—
Salpetersaures Silberoxyd-Kakodyloxyd	—
Schwefelsaures Kakodyloxyd	275
Kakodyloxyd-Quecksilberbromid	—
Kakodyloxyd-Quecksilberchlorid	—
Parakakodyloxyd	276
Kakodylsäure, Alkargen	277
Kakodylsäure-Quecksilberchlorid	278
Kakodylsaure Salze	279
Kakodylsaures Kakodyloxyd (Hydrarsin)	—
Kakodylsaures Kali	—
Kakodylsaures Kupferoxyd	—
Kakodylsaures Quecksilberoxyd	280
Kakodylsaures Silberoxyd, neutrales	—
Saures kakodylsaures Silberoxyd	—
Verbindungen des Kakodyls mit Selen und Schwefel	281
Kakodylseleniet, Kakodylselenür (Bunsen)	—
Kakodylsulfür (Bunsen), Kakodylsulfuret	—
Kupfer-Kakodylsulfür	282
Kakodylsulfid, Kakodylsupersulfid (Bunsen)	—
Kakodylsulfid-Salze, Sulfokakodylate	283
Antimon-Kakodylsulfid	—
Blei-Kakodylsulfid	—
Gold-Kakodylsulfid	—
Kakodyl-Kakodylsulfid	284
Kupfer-Kakodylsulfid	285
Wismuth-Kakodylsulfid	—
Kakodylsuperbromid s. Kakodylbromid S. 264.	
Kakodylsuperchlorid s. Kakodylchlorid S. 267.	
Kakodylsuperfluorid s. S. 270.	
Arsenmethylium (Arsentetramethyl)	286
Arsenmethylium-Bromür, Arsentetramethyl-Bromür, Bromarsenmethylium	—
Arsenmethyliumjodür, Arsentetramethyljodür, Jodarsenmethylium	—
Arsenmethyliumoxydhydrat	—
Salpetersaures Arsenmethyliumoxyd	287
Schwefelsaures Arsenmethyliumoxyd	—
Arsenbimethyläthylium, Arsenbimethylamylium	—
Arsenmethyläthyliumbromür	—
Arsenmethyläthyliumchlorür	—
Arsenmethyläthyliumjodür	28[illegible]
Arsenmethyläthyliumoxydhydrat	—
Arsenmethyläthyliumsulfür	—
Arsenmethylamyliumjodür	—
Arsenamyl	28[illegible]
Arsenbutyl (?):	
Butylkakodyl	—
Arsenpropyl (?):	
Propylkakodyl	—
Arsenrubin s. Arsenikrubin.	
Arsensäuren	—
Arsenige Säure:	
Weisser Arsenik, Arsenikmehl, Giftmehl, Hüttenrauch, Arsenikblumen, Rattengift, Arsenikblüthe, Arsenoxyd	28[illegible]
Arsenigsaure Salze	29[illegible]
Arsenigsaures Ammoniumoxyd	29[illegible]
Arsenigsaures Antimonoxyd	—
Arsenigsaurer Baryt	297
Arsenigsaures Bleioxyd	—
Arsenigsaures Eisenoxyd	—
Arsenigsaures Eisenoxydul	298
Arsenigsaures Kali:	
1) Neutrales	—
2) Saures Salz	—
3) Basisches Salz	299
Arsenigsaures Jodkalium	—
Arsenigsaurer Kalk	—
Arsenigsaures Kobaltoxydul	300
Arsenigsaures Kupferoxyd:	
1) Neutrales	—
2) Basisches Salz	—
Arsenigsaure Magnesia	—
Arsenigsaures Manganoxydul	301
Arsenigsaures Natron	—
Arsenigsaures Nickeloxydul	—
Arsenigsaures Quecksilberoxyd	—
Arsenigsaures Quecksilberoxydul	—
Arsenigsaures Silberoxyd	—
Arsenigsaurer Strontian	302
Arsenigsaures Zinnoxydul u. Zinnoxyd	—
Arsensäure:	
Arseniksäure	—
Arsensäuretrihydrat	303
Arsensäurebihydrat	—
Arsensäuremonohydrat	—
Wasserfreie Arsensäure, Arsensäureanhydrid	—
Arsensaure Salze	304
Arsensaures Ammoniumoxyd:	
1) Basisches	305
2) Neutrales	—
3) Saures	—
Arsensaurer Baryt:	
1) Basischer	—
2) Neutraler	—
3) Saurer	306
Arsensaures Baryt-Ammoniumoxyd	—

Digitized by Google

	Seite
Arsensaures Bleioxyd:	
1) Basisches	306
2) Neutrales	—
Arsensaures Ceroxydul	—
Arsensaures Chromoxyd	—
Arsensaures Eisenoxyd	—
Eisensinter	307
Arsensaures Eisenoxydul	—
Arsensaures Iridiumoxyd	—
Arsensaures Kali:	
1) Basisches	—
2) Neutrales	—
) Saures	—
Arsensaurer Kalk, neutraler	308
Arsensaures Kalk-Ammoniumoxyd, basisches	—
Arsensaures Kobaltoxyd	—
Arsensaures Kobaltoxydul	—
Arsensaures Kupferoxyd, basisches	309
Arsensaure Magnesia	—
Arsensaures Magnesia-Ammoniumoxyd	—
Arsensaures Magnesia-Kali	310
Arsensaures Manganoxydul	—
Arsensaures Manganoxydul-Ammoniumoxyd	—
Arsensaures Molybdänoxydul	—
Arsensaure Molybdänsäure	—
Arsensaures u. molybdänsaures Ammoniumoxyd	—
Arsensaures Natron:	
1) Basisches	—
2) Neutrales	—
3) Saures	311
Arsensaures Natron-Kali, neutrales	—
Arsensaures Natron mit schwefelsaurem Natron	—
Arsensaures Natron mit Fluornatrium	—
Arsensaures Nickeloxydul, basisches	—
Arsensaures Palladiumoxydul	—
Arsensaures Platinoxyd	312
Arsensaures Quecksilberoxyd	—
Arsensaures Quecksilberoxydul:	
1) Neutrales	—
2) Saures	—
Arsensaures Rhodiumoxyd	—
Arsensaures Silberoxyd, basisches	313
Arsensaurer Strontian	—
Arsensaure Thonerde	—
Arsensaure Thorerde	—
Arsensaures Titanoxyd	—
Arsensaures Uranoxyd	—
Arsensaures Uranoxydul	314
Arsensaures Vanadiumoxyd	—
Arsensaures Wismuthoxyd	—
Arsensaure Yttererde, neutrale	—
Arsensaures Zinkoxyd	—
Arsensaures Zinnoxyd	315
Arsensaures Zinnoxydul	315
Arsensaure Zirkonerde	—
Arsenschwärze	—
Arsenschwefelsäure	—
Arsensilber	316
Arsensilberblende, syn. für lichtes Rothgiltigerz (s. erste Aufl. Bd. IV, S. 908).	
Arsensinter s. Arseniksinter.	
Arsenspiegel	—
Arsensuboxyd	—
Arsensulfide	—
Arsensulfür:	
Rothes Schwefelarsen, Realgar, Sandarach, Rubinschwefel, unterarsenigsaures Sulfid, Arsenbisulfuret, hyposulfarsenige Säure	—
Arsensulfürsalze, Hyposulfarsenite (Berzelius)	317
Ammonium-Arsensulfür, Ammoniumhyposulfarsenit	—
Barium-Arsensulfür, Bariumhyposulfarsenit	—
Kalium-Arsensulfür, Kaliumhyposulfarsenit	—
Arsensulfid:	
Gelbes Schwefelarsen, Rauschgelb, Auripigment, Operment, Arseniges Sulfid (Berzelius), Sulfarsenige Säure, Arsensupersulfür	—
Arsensulfidsalze, Sulfarsenite (Berzelius)	320
Ammonium-Arsensulfid, Ammoniumsulfarsenit	321
Barium-Arsensulfid, Bariumsulfarsenit	—
Beryllium-Arsensulfid, Berylliumsulfarsenit	—
Blei-Arsensulfid, Bleisulfarsenit	—
Calcium-Arsensulfid, Calciumsulfarsenit	—
Cersulfuret-Arsensulfid, Cersulfuretsulfarsenit	—
Chromsesquisulfuret-Arsensulfid, Chromsesquisulfuretsulfarsenit	—
Eisensesquisulfuret-Arsensulfid, Eisensesquisulfuretsulfarsenit	322
Eisensulfuret-Arsensulfid, Eisensulfuretsulfarsenit	—
Goldsesquisulfuret-Arsensulfid, Goldsesquisulfuretsulfarsenit	—
Kadmium-Arsensulfid, Kadmiumsulfarsenit	—
Kalium-Arsensulfid, Kaliumsulfarsenit	—
Kobalt-Arsensulfid, Kobaltsulfarsenit	323
Lithium-Arsensulfid, Lithiumsulfarsenit	—

Seite

- Magnesium-Arsensulfid, Magnesiumsulfarsenit . . . 323
- Mangan-Arsensulfid, Mangansulfarsenit . . . . . —
- Molybdän-Arsensulfid, Molybdänsulfarsenit . . . . . —
- Natrium-Arsensulfid, Natriumsulfarsenit . . . . . . —
- Nickel-Arsensulfid, Nickelsulfarsenit . . . . . . —
- Platinbisulfuret-Arsensulfid, Platinbisulfuretsulfarsenit . —
- Quecksilbersulfuret-Arsensulfid, Quecksilbersulfuretsulfarsenit . . . . —
- Quecksilbersubsulfuret-Arsensulfid, Quecksilbersubsulfuretsulfarsenit . . . . .
- Silber-Arsensulfid, Silbersulfarsenit 324
- Uransesquisulfuret-Arsensulfid, Uransesquisulfuretsulfarsenit
- Wismuth-Arsensulfid, Wismuthsulfarsenit . . . —
- Zink-Arsensulfid, Zinksulfarsenit . . . . —
- Zinnsulfuret-Arsensulfid, Zinnsulfarsenit . . . . . . —
- Zinnbisulfid-Arsensulfid, Zinnbisulfuretsulfarsenit . . . —
- Zirconium-Arsensulfid, Zirconiumsulfarsenit . . . . —

Arsenpersulfid:

- Arsensupersulfid, Sulfarsensäure . . . .
- Arsenpersulfidsalze, Sulfarseniate (Berzelius) 325
- Ammonium-Arsensupersulfid, Ammoniumsulfarseniat . .
- Barium-Arsenpersulfid, Bariumsulfarseniat 326
- Beryllium-Arsenpersulfid, Berylliumsulfarseniat . . . —
- Blei-Arsenpersulfid, Bleisulfarseniat . . . . —
- Calcium-Arsenpersulfid, Calciumsulfarseniat . . . . —
- Cersesquisulfuret-Arsenpersulfid, Cersesquisulfuretsulfarseniat . . . . —
- Cersulfuret-Arsenpersulfid, Cersulfuretsulfarseniat . . 327
- Eisensesquisulfuret-Arsenpersulfid, Eisensesquisulfuretsulfarseniat . . . . . . —
- Eisensulfuret-Arsenpersulfid, Eisensulfuretsulfarseniat . —
- Goldsesquisulfuret-Arsenpersulfid, Goldsesquisulfuretsulfarseniat . . . . . . —
- Kalium-Arsenpersulfid, Kaliumsulfarseniat . . . . . . —
- Kobalt-Arsenpersulfid, Kobaltsulfarseniat . . . . . . —
- Lithium-Arsenpersulfid, Lithiumsulfarseniat . . . 327
- Magnesium-Arsenpersulfid, Magnesiumsulfarseniat . [illegible]
- Mangan-Arsenpersulfid, Mangansulfarseniat . . . . —
- Natrium-Arsenpersulfid, Natriumsulfarseniat . . . . —
- Natrium-Ammonium-Arsenpersulfid, Natrium-Ammoniumsulfarseniat . . . . [illegible]
- Natrium-Kalium-Arsenpersulfid, Natrium-Kaliumsulfarseniat . . . . —
- Nickel-Arsenpersulfid, Nickelsulfarseniat . . . . . . —
- Platinbisulfuret-Arsenpersulfid, Platinbisulfuretsulfarseniat . —
- Quecksilbersulfuret-Arsenpersulfid, Quecksilbersulfuretsulfarseniat . . . . . . —
- Quecksilbersubsulfuret-Arsenpersulfid, Quecksilbersubsulfuretsulfarseniat . . . . [illegible]
- Silber-Arsenpersulfid, Silbersulfarseniat . . . . . —
- Uransesquisulfuret-Arsenpersulfid, Uransesquisulfuretsulfarseniat . . . . . . —
- Zink-Arsenpersulfid, Zinksulfarseniat . . . . —
- Zirconium-Arsenpersulfid, Zirkonsulfarseniat . . . —

Arsenwasserstoff . . . . —

- Arsenwasserstoffgas . . . . —
- Arsenwasserstoff fester, Wasserstoffarsenik 332

Arsid 333

Artanitin . . . . —

Arterienhaut . . . . —

Artischocke . . . . [illegible]

Artiyle . . . . —

Artocarpus incisa . . . . —

Arum esculentum . . . . [illegible]

Arum maculatum . . . . —

Arundo phragmites . . . . . . —

Asa dulcis s. Benzoë.

Asa foetida . . . . —

Asa foetida-Oel 337

Asant, stinkender, s. Asa foetida.

Asarin, Asaron, Asar, Asarit?, Haselwurzcamphor 340

Asarit 343

Asarumöl . . . . —

Asbest 344

Asbolan . . . . —

Asbolin . . . . —

Aschblei 345

Asche organischer Körper. . . . —

- Methoden der Einäscherung . 349
- Methoden der Analyse . . . 353
  - Methode von Will und Fresenius . . . . —
  - Methode von Erdmann . . [illegible]

	Seite
Methode von H. Rose	355
Methode von Mitscherlich	358
Methode von Wackenroder	—
a. In Wasser löslicher Theil	359
b. In Wasser unlöslicher Theil	—
Methode von Städeler:	
a. Samen-Aschen	360
b. Aschen von Holz, Kräutern u. s. w.	361
Methode von Wittstein	—
sche, vulcanische	363
schen, metallische	365
schenbad	—
schenzieher	—
sclepiadin, Asclepin	—
sclepion	—
sparagin, Spargelstoff, Asparamid, Althäin	366
Chlorwasserstoff-Asparagin	371
Oxalsaures Asparagin	—
Salpetersaures Asparagin	—
Schwefelsaures Asparagin	—
Asparagin-Bleioxyd	372
Asparagin-Kadmiumoxyd	—
Asparagin-Kali	—
Asparagin-Kalk	—
Asparagin-Kupferoxyd	—
Asparagin-Quecksilberchlorid	—
Asparagin-Quecksilberoxyd	373
Asparagin-Silberoxyd	—
Asparagin mit salpetersaurem Silberoxyd	—
Asparagin-Zinkoxyd	—
Asparaginsäure, Asparagsäure, Asparaminsäure, Asparamsäure, Aspartsäure	—
Chlorwasserstoff-Asparaginsäure	377
Salpetersaure Asparaginsäure	378
Schwefelsaure Asparingin-säure	—
Asparaginsaure Salze	—
Asparaginsaures Ammoniumoxyd	—
Asparaginsaurer Baryt	—
Asparaginsaures Bleioxyd	379
Asparaginsaures und salpetersaures Bleioxyd	—
Asparaginsaures Eisenoxyd	—
Asparaginsaures Kali	—
Asparaginsaurer Kalk:	
Neutrales Salz	380
Basisches Kalksalz	—
Asparaginsaures Kupferoxyd:	
Neutrales Salz	—
Basisch-asparaginsaures Kupferoxyd	—
Asparaginsaure Magnesia:	
Neutrales Salz	—
Basisches Magnesiasalz	—
Asparaginsaures Natron, neutrales Salz	—
Asparaginsaures Nickeloxydul	381
Asparaginsaures Quecksilberoxyd, basisches	—
Asparaginsaures Quecksilberoxydul	—
Asparaginsaures Silberoxyd:	
Neutrales Salz	—
Basisches Silbersalz	—
Asparaginsaures Zinkoxyd	—
Die Zusammensetzung des Asparagins und der Asparaginsäure	382
Asparaginsaure Salze s. Asparaginsäure S. 378.	
Asparamid, syn. Asparagin.	
Asparamidsäure, syn. Asparaginsäure.	
Asparagolith	385
Asparagus officinalis	—
Aspartsäure s. Asparaginsäure	
Aspasiolith	386
Aspertannsäure	—
Asperula odorata	387
Asphalt	—
Asphalt, künstlicher	391
Asphalten, Asphalt, erdiger, Asphalterde, Asphaltöl s. Asphalt.	
Asphodelus	392
Aspirator	—
Assacou oder Ussacu	397
Assamar	398
Aster tripolium	399
Astrakamit	—
Astralit	400
Astrapyalith	—
Astrophyllit	—
Atakamit	—
Athamanta Oreoselinum	401
Athamantin	—
Athanor s. Acanor.	
Athar	404
Atheriastit	—
Athmen der Pflanzen	405
Athmen der Thiere	406
Atlaserz, syn. mit fasetigem Malachit.	
Atlasstein, Atlasspath	412
Atmerythrin	—
Atmidoskop	—
Atmosphäre, Atmosphärische Luft	—
I. Physikalische Eigenschaften der Atmosphäre:	
1. Die Schwere und die Gestalt der Atmosphäre	—
2. Die Temperatur der Atmosphäre	416
3. Bewegungen in der Atmosphäre	419
4. Die Aenderungen des atmosphärischen Druckes	420
5. Verhältniss der Atmosphäre zum Lichte	424
II. Chemische Beschaffenheit der Atmosphäre:	
Bestandtheile	426

Digitized by Google

Seite

- Quantitative Zusammensetzung 431
- Sauerstoff —
- Stickstoff 440
- Wasser —
- Kohlensäure 442
- Ammoniak 447
- Jod 449
- Kohlenwasserstoff (?) —
- Zusammensetzung der Luft 450
- In Wasser gelöste Luft 452
- Von dem Erdboden absorbirte Luft 453
- Luft in geschlossenen Räumen 455

Atome 461

Atomgewichte 463

- Atomgewichtsbestimmungen der Grundstoffe:
  - Aluminium 471
  - Antimon —
  - Arsen 473
  - Barium —
  - Beryllium 475
  - Blei —
  - Boron 476
  - Brom —
  - Calcium 477
  - Chlor 479
    - 1) Bestimmung des Sauerstoffgehalts des chlorsauren Kalis —
    - 2) Bestimmung des Atomgewichts des Chlorsilbers 480
    - 3) Bestimmung des Chlorsilbers aus 100 Thln. Silber —
  - Cer 481
  - Chrom —
  - Didym 483
  - Eisen 484
  - Erbium 485
  - Fluor —
  - Gold 486
  - Jod —
  - Iridium 487
  - Kadmium —
  - Kalium s. bei Chlor.
  - Kobalt 488
  - Kohlenstoff —
  - Kupfer 490
  - Lanthan —
  - Lithium —
  - Magnesium 491
  - Mangan 492
  - Molybdän 493
  - Natrium 494
  - Nickel 495
  - Niobium —
  - Osmium —
  - Palladium 496
  - Phosphor —
  - Platin 497
  - Quecksilber —
  - Rhodium 498
  - Ruthenium —
  - Sauerstoff 499
  - Schwefel 499
  - Selen 500
  - Silber s. bei Chlor.
  - Silicium 501
  - Stickstoff 502
  - Strontium 503
  - Tantal 504
  - Tellur —
  - Thorium 505
  - Titan —
  - Uran 506
  - Vanadium 507
  - Wasserstoff 508
  - Wismuth 510
  - Wolfram 511
  - Yttrium 512
  - Zink —
  - Zinn 514
  - Zirkonium —
  - Atomgewichtstabelle 515

Atomtheorie 517

- Einfachheit des Verhältnisses der Atome 520
- Specifisches Gewicht der Elemente im Gas- oder Dampfzustande —
- Die Isomorphie der Verbindungen 524

Atomvolum 526

- Atomvolum gasförmiger Substanzen 529
- Atomvolum starrer und flüssiger Substanzen:
  - Atomvolum starrer u. flüssiger Elemente 530
  - Atomvolum starrer Verbindungen 531
  - Atomvolum tropfbar-flüssiger Verbindungen 535

Atomzahlen s. Atomgewichte.

Atramentenstein 541

Atriplex verrucifera —

Atropasäure —

Atropin, Atropinum, Atropium, Daturin —

Atropinsalze 545

- Chlorwasserstoff-Atropin 546
- Chlorwasserstoff-Atropin-Goldchlorid —
- Essigsaures Atropin —
- Krokonsaures Atropin 547
- Rhodizonsaures Atropin —
- Salpetersaures Atropin —
- Schwefelsaures Atropin —
- Weinsaures Atropin —

Attraction, chemische, s. Verwandtschaft.

Aufbrausen —

Aufgiessen —

Auflösen, Auflösung, Auflösungsmittel —

Auflöslichkeit 550

Aufschliessen 555

Augenschwarz —

Augenstein 556

Augit —

Seite
Gemeiner Augit 556
Pyroxen 557
Diopsid (weisser Augit, Mussit) —
Malakolith . . . . —
Diallag, Broncit . . . . . —
Asbestartige Augite . . . —
Aurade . . . . —
Aurantin, syn. mit Hesperidin (s. 1ste Aufl. Bd. III, S. 855).
Aurichalcit 558
Aurikel - Camphor, Aurikel - Stearopten . . . . —
Aurin . . . . —
Auripigment s. Arsensulfide S. 316 und Arsenblenden S. 241.
Aurum mosaicum s. Musivum . —
Ausblühen s. Auswittern.
Ausdehnung . . . . —
1. Ausdehnung starrer Körper . 559
2. Die Ausdehnung tropfbarflüssiger Körper 566
1. Ausdehnung kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Verbindungen nach den Bestimmungen von H. Kopp 569
2. Ausdehnung schwefel-, jod-, brom- u. chlorhaltiger Verbindungen nach den Bestimmungen von J. Pierre und H. Kopp 571
3. Ausdehnung stickstoffhaltiger Verbindungen nach den Bestimmungen von H. Kopp 574
3. Die Ausdehnung der gasförmigen Körper 578
Ausdünstung, thierische 581
Ausfrieren . . . . —
Ausglühen s. Anlassen.
Auskochen s. Abkochen.
Auslaugen, Aussüssen, Auswaschen. 582
Aussaigern s. Saigern.
Austern 586
Australerde 587
Austrocknen . . . . —
Auswittern, Ausblühen, Effloresciren, Efflorescere 593
Ausziehen 594
Automolith, syn. mit Gahnit.
Avanturin, Aventurin . . . . —
Avanturinfeldspath s. Oligoklas (1ste Aufl. Bd. V, S. 673).
Avanturinglas, Aventuringlas . . —
Avanturinglasur 596
Avenin . . . . —
Avignonkörner s. Gelbbeeren.
Avivage, Aviviren oder Schönen, s. Rothfärberei, 1ste Aufl. Bd. VI, S. 905.
Axe 597
Axinit . . . . —
Azadirin 598
Azelaïnsäure . . . . —

Seite
Azobenzid, Azobenzol, Stickstoffbenzid 599
Azobenzil s. Benzil.
Azobenzoïd . . . . —
Azobenzoidin . . . . —
Azobenzoilid . . . . —
Azobenzoilinwasserstoff . . . . —
Azobenzol s. Azobenzid.
Azobenzoyl . . . . —
Azobenzoylschwefelwasserstoff . . —
Azocinnamylhydrür . . . . . —
Azocodeïn . . . . —
Azodifune . . . . —
Azoerythrin s. Orseille.
Azoleïnsäure, syn. mit Oenanthylsäure (s. d. Art. 1ste Aufl. Bd V, S. 664).
Azolithofellinsäure s. Lithofellinsäure.
Azolitmin s. Lackmus, 1ste Aufl. Bd. IV, S. 754.
Azomarsäure s. Pimarinsäure.
Azophenylamin von Zinin 600
Azophenylamin von Gottlieb . . . —
Azorit . . . . —
Azosulfure de Benzen, Benzenazosulfür, syn. mit Sulfazobenzoylwasserstoff oder Thiobenzaldin (s. Benzoylwasserstoff, Verwandlungen durch Schwefelammonium S. 930).
Azot . . . . —
Azotan . . . . —
Azoth . . . . —
Azotüre . . . . —
Azoxybenzid . . . . —
Azoxydifune . . . . —
Azulminsäure, Azulmsäure, Azulmin, Stickkohlenstoff . . . . —
Azurblau s. Smalte.
Azurit, syn. mit Lazulith.
Azurstein, syn. mit Lazulith.

B.

Babingtonit 603
Bablah oder Neb-Neb . . . . —
Babulgummi, Gond-Babul . . . 604
Babylonquarz, Babelquarz . . . —
Bacilli oder Baculi . . . . . —
Backkohle s. Steinkohle.
Bad, Bäder . . . . —
Badesalz . . . . —
Badeschlamm, Mineralschlamm . . 605
1. Mit Meteorwasser getränkte Moore 606
2. Mit Mineralwasser getränkte Moore . . . . —
a. Die schwefeleisenreichen sogenannten Mineralmoore . . . —
b. Moore mit löslichen Schwefelmetallen . . 608
3. Schlammabsätze aus Mineralwässern . . . . . . —

Seite
4. Schlamm der Salzseen des südlichen Russlands . . . 608
5. Schlamm der Meeresbuchten 609
Badeschwamm s. Schwamm.
Badiansäure, syn. Anisylsäure.
Bäder 610
Bärengalle s. unter Galle.
Bärentraube 618
Bärme, syn. Hefe.
Bäuchen s. Bleichen.
Bagrationit . . . . —
Baiérine, Baierit 619
Baikalit . . . . —
Balanophoreenharz . . . . . —
Baldrianöl s. Valerianöl.
Baldriansäure s. Valeriansäure.
Baldrianwurzel . . . . —
Balduin's Phosphor . . . . . —
Baleïn, Balaïne, Balenin . . . . —
Ballas-Rubin, Rubin-balais, Rubis-balais, Rubinballas 620
Ballesterosit . . . . —
Ballon . . . . —
Balsam, canadischer, Canadischer Terpentin . . . . —
Balsam de Mecca seu de Giléad, Meccabalsam 622
Balsam de Tolu, Tolubalsam . . . 623
Balsam, peruvianischer 627
1. Weisser peruvianischer Balsam . . . . —
2. Trockener peruvianischer Balsam 628
3. Schwarzer Balsam . . . . —
Balsame, künstliche 633
Balsame, natürliche . . . . . . —
Balsamito oder *Essentia tinturado del Balsamo Virgen* 634
Balsamum copaivae, Copaivabalsam —
I. Copaivabalsam mit vorwiegendem Gehalt an Harzsäuren . . . . —
II. Copaivabalsam, der nur indifferente Harze enthält . 636
Balsamum seu Oleum nucistae, Muskatbutter 639
Balsamum sulphuris simplex . . . 640
Baltimorit 642
Bamlit . . . . —
Bandachat . . . . —
Bandanos, Bandanofabrication . . —
Bandjaspis . . . . —
Baralit, Bavalit . . . . —
Barascamphor s. Borneocamphor.
Barbatimao 643
Cortex Barbatimao verus . . . —
Bardiglione . . . . —
Baregin, Barégine . . . . —
Barilla, Barille 645
Barium, Barytum, Bariummetall . . —
Barium, Bestimmung u. Erkennung desselben 647
Bariumbromid, Brombarium . . . 650
Bariumchlorid, Chlorbarium . . . 651

Seite
Bariumcyanid, Bariumcyanür, Cyanbarium . . . . [illegible]
Bariumfluorid, Fluorbarium . . . —
Bariumhyperoxyd, Bariumsuperoxyd [illegible]
Bariumjodid, Jodbarium, Bariumjodür . . . . [illegible]
Bariumoxyd, Baryt, Baryterde, Schwerspath- oder Schwererde . . [illegible]
Bariumoxydhydrat, Barythydrat, Aetzbaryt oder kaustischer Baryt . . [illegible]
Bariumoxydsalze, Barytsalze . . . [illegible]
Bariumoxysulfurete . . . . . . [illegible]
Bariumrhodanür, Rhodanbarium, Sulfocyanbarium, Schwefelcyanbarium . —
Bariumselenocyanid, Bariumselenocyanür . . . . [illegible]
Bariumseleniuret, Selenbarium . . —
Bariumsulfhydrat . . . . —
Bariumsulfurete . . . . [illegible]
Bariumsulfuret: Einfach-Schwefelbarium . . . . —
Dreifach-Schwefelbarium . . [illegible]
Fünffach-Schwefelbarium . . —
Bariumsuperoxyd s. Bariumhyperoxyd.
Barnhardtit . . . . —
Barocalcit, syn. mit Barytocalcit.
Barometer, Luftschweremesser . . —
1. Gefässbarometer . . . . [illegible]
2. Heberbarometer . . . . [illegible]
3. Correctionen . . . . . [illegible]
Andere Barometerformen . . [illegible]
Aneroidbarometer . . . . —
Barsowit . . . . [illegible]
Barwood, Camwood . . . . . . —
Barystrontianit . . . . —
Baryt, syn. Bariumoxyd.
Baryt, Barytin, Barytkrystalle, Barytstein, Schwerspath schwefelsaurer Baryt, prismatischer Hal-Baryt, Wolnyn, Stangenspath, Bologneserspath, Bologneserstein, Allomorphit, Shoharit, Hepatit, Achrenstein, Cawk, Litheospore, *Baryte sulfatée*, Barytes, Heavy Spar . . —
Barytflussspath oder Fluss-Schwerspath . . . . [illegible]
Barytgelb, Gelbin . . . . —
Barythinspath, pyramidaler, s. Edingtonit.
Barythydrat u. a. Barytverbindungen s. Bariumoxydhydrat u. s. w.
Barytin . . . . [illegible]
Barytin nach Beudant . . . . . —
Barytkreuzstein s. Harmotom 1. Aufl. Bd. III, S. 781.
Barytmanganerz, syn. mit Psilomelan.
Barytocalcit (Brooke), Barocalcit, hemiprismatischer Hal-Baryt . . —
Barytocölestin . . . . —
Barytophyllit . . . . —
Barytspath, Schwerspath s. Baryt.
Barytstein . . . . [illegible]
Barytwasser s. Bariumoxydhydrat.
Basalt . . . . —

Digitized by Google

	Seite
Basaltglas	683
Basaltit	—
Basaltjaspis	—
Basaltspeckstein	—
Basanit	—
Basanomelan	—
Basen, Basis	—
Basen, anorganische; Salzbasen, Metalloxydbasen, basische Oxyde	—
Basen, organische	686
Darstellung der Pflanzenbasen	688
Chemischer Charakter der organischen Basen	689
Constitution der organischen Basen	690
Primäre Aminbasen	694
Secundäre Aminbasen	698
Tertiäre Aminbasen	700
Dem Ammoniumoxydhydrat (Wassertypus) entsprechende Basen	703
Diaminbasen	706
Triaminbasen	712
Natürliche Basen unbekannter Constitution	714
Künstliche Basen unbekannter Constitution	715
Uebersicht der Bildungsweisen organischer Basen	716
A. Entstehung organischer Basen aus dem Ammoniak:	
a. Durch directe Substitution organischer Radicale in dem Wasserstoff des Ammoniaks	—
B. Entstehung organischer Basen durch Reduction von Nitroverbindungen	722
Entstehung organischer Basen aus stickstoffhaltigen organischen Verbindungen durch verschiedene Zersetzungsprocesse	724
Untersuchungsweise der organischen Basen	734
Anhang:	
Phosphor-, Arsen- und Antimon-Basen	738
Phosphorreihe den tertiären Aminbasen entsprechend	740
Dem Ammoniumoxydhydrat entsprechend	—
Arsenreihe den tertiären Aminbasen entsprechend	—
Dem Ammoniumoxydhydrat entsprechend	—
Antimonreihe den tertiären Aminbasen entsprechend	741
Dem Ammonium entsprechend	—
Bildungsweisen der Phosphor-, Arsen- und Antimonbasen	—
Metallhaltige Basen	743
Platinamine	744
Mercuramine	750
Kobalt-, Iridium- und Rhodiumbasen	753
Roseokobaltsalze	—
Purpureokobaltsalze	754
Luteokobaltsalze	—
Xantheokobaltsalze	—
Basenbilder, syn. Amphigenstoffe (s. d. Art.)	
Basenvermögen	755
Basicérine s. Hydrocerit.	
Basilicumöl, Basilienöl	—
Basler Taufstein	—
Basitomglanz s. Schilfglaserz.	
Bassiaöl	—
Bassiasäure oder Bassinsäure	756
Bassoragummi	—
Bassorin s. Bassoragummi.	
Bastardklee	—
Bastit, Schillerspath, Schillerstein	—
Bastkohle	757
Basyl	—
Batate	—
Bathmetall	—
Batrachit	—
Batracholeinsäure	—
Bauchspeichel s. Pankreatischer Saft (s. d. Art. 1. Aufl. Bd. VI, S. 40).	
Baudisserite	758
Baulit, Krablit	—
Baumöl, syn. mit Olivenöl, s. unter Fette (1. Aufl. Bd. III, S. 102) u. Oele, fette (Bd. V, S. 637).	
Baumwachs	—
Baumwolle	759
Bavalit s. Baralit.	
Baysalz, syn. mit Meer- oder Seesalz, siehe unter Kochsalz 1. Aufl. Bd. IV, S. 426.	
Bdellium	—
Beaumontit	760
Bebeerin, syn. mit Bebirin.	
Bebeerinsäure, syn. mit Bebirusäure.	
Bebeerugerbstoff s. Bebirugerbstoff.	
Bebirin — Bebeerin	—
Bebirugerbstoff	763
Bebirusäure, Bebirinsäure, Bebeerinsäure	—
Beckit	—
Beenöl s. Behenöl.	
Beeren, persische	—
Beerenroth	—
Beerensäure oder Fruchtsäure	—
Beguin's flüchtiger Geist	764
Behenmargarinsäure s. Behensäure.	
Behenöl	—
Behensäure	765
Behenmargarinsäure	—
Behenmargarinsaures Aethyloxyd	—
Behenstearinsäure	—
Behenstearinsaures Aethyloxyd	766
Behenstearinsaurer Baryt	—
Behenstearinsaures Bleioxyd	—

Digitized by Google

Seite

Behenstearinsaures Natron . 766
Behenstearinsäure s. Behensäure.
Behyl u. Behynyl bezeichnen das Radical der
Behylsäure oder
Behynylsäure oder Behenstearinsäure —
Beifussöl . . . . —
Beilstein . . . . —
Beinbrech, Beinwell, Osteocolla . . 767
Beindorff's Apparat . . . . . —
Beinglas, Milchglas . . . . . —
Beinschwarz, Knochenkohle, Spodium . . . . —
Beinwell s. Beinbrech.
Beize 775
Beleuchtung 779
Gase der Flammen 784
Belladonnin 811
Belmontin . . . . —
Belonit . . . . —
Belugenstein . . . . —
Benzaldehyd, syn. mit Benzoylwasserstoff.
Benzamid. Benzoylamid, Benzoyl- u. Wasserstoff-Azotür 812
Chlorwasserstoffsaures Benzamid 813
Benzamid-Quecksilberoxyd . 814
Verwandlungen des Benzamids —
Brombenzamid 815
Chlorbenzamid . . . . . —
Para-Chlorbenzamid . . . —
Nitrobenzamid, Nitrobenzoylamid . . . . —
Binitrobenzamid 816
Benzamil 817
Benzaminsäure, syn. mit Amidobenzoësäure, s. Anilin Bd. I. S. 1102.
Benzanilid s. unter Anilin Bd. I, S. 1065.
Benzenazotür . . . . —
Benzenoxycyanür . . . . . . —
Benzensulfazotür . . . . . . —
Benzensulfür . . . . —
Benzhydramid . . . . —
Benzhydrocyanid 818
Benzhydrol . . . . —
Benzhydrolsäure . . . . . . —
Benzid . . . . —
Benzidam, syn. mit Anilin, s. d. Bd. I. S. 1009.
Benzidin . . . . —
Benzidunterschwefelsäure . . . —
Benzil . . . . —
Verwandlungen des Benzils:
1. Durch Blausäure 819
2. Durch Ammoniak . . . . —
Azobenzil . . . . —
Imabenzil 820
Benzilimid, Benzilim . . . —
Benzilam 821
3. Durch Schwefelwasserstoff —
4. Durch Schwefelammonium —
Hydrobenzil . . . . . . —
5. Durch Kalihydrat . . . 82[illegible]
Benzilam . . . . —
Benzilchlorid, Chlorbenzil . . . —
Benzilcyanwasserstoff s. unter Benzil, Verwandlungen. S. 819.
Benzilim oder Benzilimid . . . 8[illegible]
Benzilimsäure, syn. mit Benzilsäure.
Benzilsäure, Benzilimsäure, Stilbilsäure . . . . —
Benzilsaure Salze . . . . . . 8[illegible]
Benzilsaures Bleioxyd . . . —
Benzilsaures Kali . . . . . —
Benzilsaures Silberoxyd . . —
Benzimid . . . . —
Benziminsäure . . . . 8[illegible]
Benzin s. Benzol.
Benzinschwefelsäure s. Sulfophenylsäure unter Benzol, Abkömmlinge.
Benzochlorhydrin . . . . . . —
Benzoë, Benzoëgummi, Benzoëharz —
Benzoëalkohol s. Benzylalkohol.
Benzoë-Angelicasäure, Benzoë-Cuminsäure, -Essigsäure . . . . 8[illegible]
Benzoëblumen . . . . —
Benzoë-Carbolsäure s. Benzophenid.
Benzoëdoppelsäuren s. unter Benzoësäure-Anhydrid.
Benzoëgummi } s. Benzoë.
Benzoëharz }
Benzoen . . . .
Benzoë-Nitrobenzoësäure s. unter Benzoësäure-Anhydrid.
Benzoenschwefelsäure s. Sulfotoluolsäure unter Toluol.
Benzoëoxyd s. Benzophenid.
Benzoëresinsäure, Amorphe Benzoësäure, Parabenzoësäure . . . —
Benzoësäure, Benzoësäurehydrat, Benzoëblumen, Benzoësalz . . 8[illegible]
Verwandlungen der Benzoësäure:
1) Durch Wärme . . . 831
2) Durch Chlor . . . . —
3) Durch Phosphorperchlorid 832
4) Durch Schwefelsäure . —
5) Durch Salpetersäure . —
6) Im thierischen Organismus . . . . . . —
Abkömmlinge der Benzoësäure . —
Chlorbenzoësäure 833
Chlorbenzoësaure Salze . . —
Chlorbenzoësaures Aethyloxyd, Chlorbenzoësäureäther —
Chlorbenzoësaures Ammoniumoxyd 834
Chlorbenzoësaurer Baryt . . —
Chlorbenzoësaurer Kalk . . —
Chlorbenzoësaures Silberoxyd —
Parachlorbenzoësäure . . . . —
Parachlorbenzoësaurer Baryt —
Parachlorbenzoësaurer Kalk —
Parachlorbenzoësaures Silberoxyd . . . . —

	Seite
Brombenzoësäure	835
Nitrobenzoësäure:	
Benzoësalpetersäure	—
Amidobenzoësäure, Benzaminsäure, Carbanilsäure	836
Bromwasserstoffsaure-Amidobenzoësäure	—
Chlorwasserstoffsaure-Amidobenzoësäure	—
Amidobenzoësaures Aethyloxyd	837
Chlorwasserstoffsaurer Amidobenzoëäther	—
Chlorwasserstoffsaures Amidobenzoëäther-Platinchlorid	—
Salpetersaurer Amidobenzoëäther	—
Amidobenzoësäure - Methyläther	—
Nitrobenzoësaure Salze	—
Nitrobenzoësaures Aethyloxyd, Nitrobenzoëäther	—
Nitrobenzoësaures Ammoniumoxyd	838
Nitrobenzoësaurer Baryt	—
Nitrobenzoësaures Bleioxyd	—
Nitrobenzoësaures Eisenoxyd	—
Nitrobenzoësaures Kadmiumoxyd	—
Nitrobenzoësaures Kali	—
Nitrobenzoësaurer Kalk	—
Nitrobenzoësaures Kupferoxyd	—
Nitrobenzoësaures Manganoxydul	839
Nitrobenzoësaures Methyloxyd	—
Nitrobenzoësaures Natron	—
Nitrobenzoësaures Silberoxyd	—
Nitrobenzoësaurer Strontian	—
Nitrobenzoësaures Zinkoxyd	—
Binitrobenzoësäure:	
Dinitrobenzoësäure	—
Binitrobenzoësaures Aethyloxyd	840
Binitrobenzoësaures Ammoniumoxyd	—
Binitrobenzoësaurer Baryt	—
Biamidobenzoësäure	—
Essigsaure Biamidobenzoësäure	841
Oxalsaure Biamidobenzoësäure	—
Salpetersaure Biamidobenzoësäure	—
Salzsaure Biamidobenzoësäure	—
Schwefelsaure Biamidobenzoësäure	—
Nitrochlorbenzoësäure	—
Nitrochlorbenzoësaurer Baryt	842
Nitrochlorbenzoësaures Silberoxyd	—
Benzoësäure-Anhydrid, Wasserfreie Benzoësäure, benzoësaure Benzoësäure	—
Nitrobenzoësäure - Anhydrid, Wasserfreie Nitrobenzoësäure	843
Nitrobenzoësäure-Benzoësäure-Anhydrid, Wasserfreie Benzoësaure Nitrobenzoësäure	843
Benzoë-Angelikasäure - Anhydrid s. Angelikasäure.	
Benzoë - Valeriansäure - Anhydrid	844
Benzoë-Cuminsäure-Anhydrid	—
Benzoë-Essigsäure-Anhydrid	845
Benzoë - Myristinsäure - Anhydrid	—
Benzoë-Oenanthylsäure-Anhydrid	—
Benzoë-Pelargonsäure - Anhydrid	—
Benzoë-Salicylsäure	—
Benzoë-Stearinsäure-Anhydrid	846
Benzoë-Zimmtsäure-Anhydrid	—
Benzoësäure-Carbolsäure s. Benzophenid.	
Benzoësäure-Chloroform	—
Benzoësalpetersäure s. Nitrobenzoësäure unter Benzoësäure, Abkömmlinge.	
Benzoësaure Salze	—
Benzoësaures Aethyloxyd, Benzoëäther	847
Benzoësaures Ammoniumoxyd:	
a. Neutrales Salz	848
b. Saures Salz	—
Benzoësaures Amyloxyd, Amylbenzoëäther	849
Benzoësaurer Baryt	—
Benzoësaures Bleioxyd	—
Benzoësaures Eisenoxydul	—
Benzoësaures Eisenoxyd, neutrales	—
Benzoësaures Kadmiumoxyd	—
Benzoësaures Kali:	
a. Neutrales Salz	850
b. Saures Salz	—
Benzoësaurer Kalk	—
Benzoësaures Kupferoxyd	—
Benzoësaure Magnesia	—
Benzoësaures Manganoxydul	—
Benzoësaures Methyloxyd	—
Benzoësaures Natron	851
Benzoësaures Quecksilberoxyd	—
Benzoësaures Quecksilberoxydul	—
Benzoësaures Silberoxyd	—
Benzoëschwefelsäure, Sulfobenzoësäure, Benzoëunterschwefelsäure	—
Nitrobenzoëschwefelsäure, Nitrosulfobenzoësäure	852
Nitrobenzoëschwefelsaurer Baryt:	
a. Neutraler	853
b. Saurer	—
Nitrobenzoëschwefelsaures Silberoxyd	—
Amidosulfobenzoësäure	—
Sulfobenzoylchlorid	—
Chlorwasserstoff-Sulfobenzoësäure	854

Digitized by Google

Seite

Sulfobenzamid 854
Sulfobenzaminsäure 855
Verwandlungen der Sulfobenzaminsäure:
1) Durch Wärme . . . . —
2) Durch Phosphorperchlorid . . . . —
Sulfobenzaminsaure Salze:
Sulfobenzaminsaures Aethyloxyd 856
Sulfobenzaminsaures Ammoniumoxyd 857
Sulfobenzaminsaurer Baryt —
Sulfobenzaminsaures Silberoxyd . . . . —
Aethersulfobenzoësaures Ammoniumoxyd 858
Aethersulfobenzoësaurer Baryt 859
Aethersulfobenzoësaures Natron . . . . —
Aethersulfobenzoësaures Silberoxyd . . . . —
Benzoëschwefelsaure Salze, Sulfobenzoësaure Salze . . . . . . —
Benzoëschwefelsaures Aethyloxyd, Sulfobenzoëäther . . —
Benzoëschwefelsaurer Baryt, neutraler . . . . . . —
Saures Barytsalz . . . . —
Benzoëschwefelsaures Bleioxyd . . . . —
Benzoëschwefelsaures Kali . 860
Benzoëschwefelsaures Silberoxyd . . . .
Benzoglycolsäure . . . . —
Benzoglycolsaure Salze 861
Benzoglycolsaures Ammoniumoxyd . . . . . —
Benzoglycolsaurer Baryt . —
Benzoglycolsaures Bleioxyd:
a. Neutrales . . . . . . —
b. Anderthalbfach-basisches Salz 862
c. Sechsfach-basisches Salz —
Benzoglycolsaures Eisenoxyd —
Benzoglycolsaures Kali . . —
Benzoglycolsaurer Kalk . . —
Benzoglycolsaurer Kalk mit Chlorcalcium . . . . . . —
Benzoglycolsaures Kupferoxyd —
Benzoglycolsaure Magnesia . —
Benzoglycolsaures Natron . —
Benzoglycolsaures Silberoxyd —
Benzoglycolsaures Zinkoxyd. —
Benzohelicin 863
Benzoilinwasserstoff . . . . . . —
Benzoin, Bittermandelölcamphor . . 864
Acetyl-Benzoïn 865
Benzoyl-Benzoïn . . . . . —
Benzoinam 866
Benzoïnamid 867
Benzol, Benzin, Phenylwasserstoff . —
Abkömmlinge des Benzols . . 870
Brombenzol 871

Monobrombenzol:
Monobrombenzid . .
Dibrombenzol:
Bibrombenzid . . —
Tribrombenzol:
Tribrombenzid, Bibromphenylbromür . . . . . .
Bromwasserstoff-Tribrombenzol, Bibromphenylbromür-Bromwasserstoff . . —
Chlorwasserstoff-Trichlorbenzol:
Benzoltrichlorid, Chlorbenzid-Chlorwasserstoff . . . —
Trichlorbenzol, Bichlorphenylchlorid, Chlorbenzid .
Nitrobenzol:
Nitrobenzid . . . . —
Azoxybenzid . . . .
Nitrazoxybenzid . . . . .
Azobenzid:
Azobenzol . . . . —
Nitrazobenzid, Nitroazobenzid
Binitrazobenzid, Binitroazobenzid . . . . —
Diphenin . . . .
Benzidin . . . . —
Chlorwasserstoffsaures Benzidin . . . .
Chlorwasserstoffsaures Benzidin-Platinchlorid . . . —
Oxalsaures Benzidin . . .
Salpetersaures Benzidin .
Schwefelsaures Benzidin . —
Dinitrobenzol:
Binitrobenzol, Binitrobenzid, Nitrophenylnitrür . . .
Dithiobenzolsäure . . . .
Dithiobenzolsaurer Baryt .
Nitrosophenylin . . . . . —
Abkömmlinge des Benzols durch Schwefelsäure . . . . . .
Sulfophenylsäure:
Sulfobenzolsäure, Benzol-Schwefelsäure, Benzinschwefelsäure, Benzid-Unterschwefelsäure, Phenyldithionsäure —
Sulfophenylsaures Aethyloxyd
Sulfophenylsaures Kupferoxyd —
Bromsulfophenylsäure . . . . —
Nitrosulfophenylsäure:
Nitrobenzolschwefelsäure, Nitrobenzid - Unterschwefelsäure . . . .
Sulfophenylchlorid:
Chlorure de sulfophenyl, chlorure phenyl-sulfureux . . —
Amidverbindungen des Sulfophenyls . . . .
Sulfophenylamid, Sulfobenzolamid . . . . —
Bisulfophenylamid . . .
Cumylsulfophenylamid . . .
Silbercumylsulfophenylamid .
Succinylsulfophenylamid . .

Seite
Succinylbisulfophenylbenzamid 883
Benzoylsulfophenylamid, Sulfophenylbenzamid . . . . —
Bibenzoyl - Sulfophenylamid, Sulfophenylbibenzamid . . 884
Cumylbenzoylsulfophenylamid —
Benzoylacetoxylsulfophenylmid —
Verwandlungen dieser Amide mit Phosphorperchlorid:
Benzoylsulfophenylamidylchlorür . . . . —
Sulfophenylamidylchlorür . . 885
Bisulfophenylsäure:
Bisulfobenzolsäure 886
Sulfobenzid:
Sulfobenzol . . . . . . —
Nitrosulfobenzid:
Nitrosulfobenzol 887
Amidosulfobenzid:
Amidosulfobenzol . . . . —
Salzsaures Amidosulfobenzid —
Binitrosulfobenzid:
Binitrosulfobenzol . . . . —
Biamidosulfobenzid . . . 888
Salzsaures Biamidosulfobenzid —
Salzsaures Biamidosulfobenzid-Platinchlorid . . . . . —
Sulfobenzidbichlorid . . . . —
Bichlorsulfobenzid . . . . . —
Benzoläther, Benzolalkohol, s. unter Benzoylwasserstoff, Abkömmlinge.
Benzolin, syn. mit Amarin, s. d. unter Benzoylwasserstoff, Abkömmlinge.
Benzolon 889
Benzolschwefelsäure s. Sulfophenylsäure unter Benzol, Abkömmlinge S. 880.
Benzomilchsäure . . . . —
Benzomilchsaurer Baryt . . 890
Benzomilchsaures Natron . . —
Benzomilchsaures Silberoxyd —
Benzon, Benzophenon, Phenylbenzoyl —
Binitrobenzon, Binitrobenzophenon 891
Benzonitril, Stickstoffbenzoyl, Cyanphenyl, Phenylcyanür . . . . —
Nitrobenzonitril 894
Chlorbenzonitril, gechlortes Benzonitril . . . . . . —
Benzophenid, Benzoësaures Phenyloxyd, Benzoësäure - Carbolsäure, Benzoëoxyd 895
Substitutionsproducte des Benzophenids 896
Brombenzophenid, Benzoësaures Bromphenyloxyd und
Bibrombenzophenid, Benzoësaures Bibromphenyloxyd . 897
Chlorbenzophenid, Benzoësaures Chlorphenyloxyd und
Bichlorbenzophenid, Benzoësaures Bichlorphenyloxyd . —
Binitrobenzophenid, Benzoësaures Binitrophenyloxyd . —
Trinitrobenzophenid. . . . 898
a) Benzoësaures Trinitrophenyloxyd . . . . . —
b) Nitrobenzoësaures-Binitrophenyloxyd . . . . . —
Nitrobibrombenzophenid, Nitrobenzoësaures Bibromphenyloxyd 899
Benzophenon s. Benzon S. 890.
Benzopiperid, Benzopiperidin . . . —
Benzopropylenyl s. benzoësaures Allyloxyd Bd. I, S. 567.
Benzoresinsäure s. Benzoëresinsäure S. 827.
Benzosalicin . . . . —
Benzostilbin . . . . —
Benzosuccinin . . . . —
Benzoweinsäure . . . . —
Benzoycin 900
Monobenzoycin . . . . . . —
Tribenzoycin 901
Benzoyl . . . . —
Benzoylamid s. Benzamid
Benzoylanilid, Benzoylanilin, Stilbylanilin 902
Benzoylazotid 903
Benzoyl-Benzoïn s. unter Benzoïn S. 865.
Benzoylbioxybromid, -bioxychlorid, -bioxyjodid . . . . —
Benzoylbromid, Benzoylbromür, Brombenzoyl . . . . —
Benzoylchlorid, Benzoylchlorür, Chlorbenzoyl . . . . —
Chlorbenzoylchlorid . . . 907
Nitrobenzoylchlorid 908
Benzoylcyanid, Benzoylcyanür, Cyanbenzoyl . . . . —
Benzoylharnstoff, Benzureïd . . . 909
Benzoylhydrat s. Bittermandelöl, Abkömmlinge.
Benzoyljodid, Benzoyljodür, Jodbenzoyl 910
Benzoylige Säure . . . . —
Benzoylnitril s. Benzonitril.
Benzoyloxyd s. Benzoëoxyd.
Benzoylperchlorid . . . . —
Benzoylrhodanür, Benzoylsulfocyanid, Rhodan- oder Schwefelcyanbenzoyl —
Benzoylsäure s. Benzoësäure.
Benzoylsalicylamid, Benzoylsalicylaminsäure 912
Benzoylsalicylimid . . . . . —
Benzoylsulfhydrat . . . .
Benzoylsulfid, Schwefelbenzoyl . . —
Benzoylsulfidamid . . . . —
Benzoylsulfophenylamid . . . . . —
Benzoylureïd . . . . —
Benzoylvaleramid 913
Benzoylwasserstoff, Benzoylhydrür, Benzaldehyd, Benzoyloxydhydrat, Pikramyloxyd, Stilbenoxyd, Blausäurefreies ätherisches Bittermandelöl . . . . —

Digitized by Google

Seite

Benzoylwasserstoff mit doppelt-schwefligsaurem Kali . . . 917
Benzoylwasserstoff mit doppelt-schwefligsaurem Natron . —
Verwandlungen des Benzoylwasserstoffs 918
1) Durch Wärme . . . 919
2) Durch Sauerstoffgas . —
3) Durch Manganhyperoxyd oder andere Hyperoxyde u. Schwefelsäure . . . . —
4) Durch Salpetersäure . —
5) Durch Schwefelsäure —
6) Durch Chlor . . . —
7) Durch Chlorschwefel 920
8) Durch Phosphorperchlorid . . . . . . —
9) Durch Chloracetyl . 921
10) Durch Brom . . . —
11) Durch Schwefelwasserstoff . . . . —
12) Durch Schwefelammonium . . . . . . —
13) Durch Ammoniak . 922
14) Durch Cyanammonium —
15) Durch Kohlensulfid u. Ammoniak . . . . —
16) Durch Kalium . . . —
17) Durch Kali- u. Natronhydrat . . . . . —
18) Durch Cyankalium . 923
18) Durch Anilin . . . —
Abkömmlinge des Benzoylwasserstoffs . . . . —
1) Nitrobenzoylwasserstoff:
Benzoylnitrür . . . . . —
Nitrobenzoylwasserstoff mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniumoxyd 924
Nitrobenzoylwasserstoff mit zweifach-schwefligsaurem Natron 925
Verwandlungen des Nitrobenzoylwasserstoffs:
1) Durch Sauerstoff . . —
2) Durch Chlor . . . —
3) Durch Brom . . . —
4) Durch Schwefelwasserstoffgas . . . . . —
5) Durch Cyanwasserstoffsäure 926
6) Durch Cyankalium . —
7) Durch Kalihydrat. . —
8) Durch Ammoniak . —
9) Durch Schwefelammonium . . . . . . —
10) Durch schwefligsaures Ammoniumoxyd . . —
11) Durch Harnstoff . . —
2) Benzolalkohol 927
Chlorbenzol . . . . —
Aethylbenzoläther 928
Amylbenzoläther . . . . . —

Seite

Methylbenzoläther 929
Benzoësaurer Benzoläther . 930
Bernsteinsaurer Benzoläther . —
Essigsaurer Benzoläther . . —
Schwefelsaurer Benzoläther . —
Valeriansaurer Benzoläther . —
3) Sulfobenzoylwasserstoff:
Thiobenzoylwasserstoff, Benzoylsulfhydrat, Schwefelpikramyl, Benzensulfür, Stilbensulfür, Schwefelbenzoilol 931
4) Sulfazobenzoylwasserstoff:
Thiobenzaldin, Sulfazopikramyl, Benzensulfazofür, Benzenazosulfür . . . . —
Stilbilwasserstoff — Stilben (Laurent); Pikramyl (Berzelius) 932
Schwefelessal, Schwefelesyl, Thionessal 933
Kripin (Pikryl) . . . . . .
5) Hydrobenzamid:
Stickstoffpikramyl nach Berzelius; Azobenzoilinwasserstoff (Laurent). Thiobenzolamin 934
Verwandlungen des Hydrobenzamids:
1) Durch Wärme . . . 935
2) Durch verdünnte Säuren —
3) Durch Chromsäure . . —
4) Durch Schwefelwasserstoff . . . . . . —
5) Durch Kalium . . . —
6) Durch Alkalien . . . —
Benzostilbin 936
Benzolon . . . . —
6) Trinitrohydrobenzamid . . 937
7) Amarin:
Benzolin (Fownes), Pikramin (Berzelius), Azobenzoilinwasserstoff (Laurent) . . 939
Amarinsalze 940
Chlorwasserstoffsaures Amarin —
Salpetersaures Amarin . . —
8) Trinitroamarin 941
Chlorwasserstoffsaures Trinitroamarin . . . . . . —
Salpetersaures Trinitroamarin —
9) Lophin:
Pyrobenzolin, Pyroamarin, Brenzamarin, Pikrimid . . —
Lophinsalze 944
Chlorwasserstoffsaures Lophin —
Chlorwasserstoffsaures Lophin-Platinchlorid 945
Jodwasserstoffsaures Lophin —
Salpetersaures Lophin . . . —
Schwefelsaures Lophin . . —
Lophin-Platinchlorid . . . —
Salpetersaures Silberoxyd-Lophin . . . . —
10) Benziminsäure 946

Digitized by Google

	Seite
11) Azobenzoilid:	
Azostilbase-Azotür	946
12) Bibenzoylimid	947
enzoylwasserstoff-Ameisensäure	948
enzoylwasserstoff, benzoësaurer	—
enzoylwasserstoff-Benzoylchlorid	—
enzoylwasserstoff-Cyanwasserstoff	—
enzoylwasserstoff-Cyanbenzoylcyanwasserstoff	—
enzyl, Tolyl, Toluenyl	—
enzyläther, Benzyloxyd	949
Benzyläthyläther, Aethylbenzyläther, Benzyläthyloxyd, Aethyloxyd-Tolyloxyd	—
Benzoësaurer-Benzyläther, benzoësaures Benzyloxyd, benzoësaures Tolyloxyd	—
Essigsaurer Benzyläther, essigsaures Benzyloxyd, essigsaures Tolyloxyd	950
enzyl-Alkohol, Benzalkohol, Benzoë-Alkohol, Benzyloxydhydrat, Tolyloxydhydrat, Tolylalkohol, Toluenyl-Alkohol	—
enzylchlorür, Tolylchlorür, Toluenylchlorür	952
eraunit	953
erberin	—
erberinsalze	956
Chlorsaures Berberin	957
Chlorwasserstoff-Berberin	—
Chlorwasserstoff-Berberin mit Glycocoll	—
Chlorwasserstoff-Berberin mit Platinchlorid	—
Chlorwasserstoff - Berberin-Quecksilberchlorid	—
Chlorwasserstoff - Berberin-Quecksilbercyanid	958
Chromsaures Berberin, saures	—
Salpetersaures Berberin	—
Schwefelsaures Berberin, saures	—
Berberisbeeren	—
Berberitzengelb	—
Berengelaharz oder Berengelit	959
Berengelit	—
Beresit	—
Bergamottöl	—
Bergamottölcamphor, Bergapten, Bergamottölstearopten	960
Bergapten s. Bergamottölcamphor.	
Bergbalsam	961
Bergblau	—
Bergbutter	—
Bergeier	962
Bergemannit	—
Bergfett	—
Bergflachs	—
Bergfleisch, syn. Bergleder.	
Berggrün	963
Bergguhr s. Bergmilch.	
Bergholz, Holzasbest, holzförmiger Asbest, Xylotil, Xylolith	—
Bergjockel	—
Bergkalk, syn. Kohlenkalkstein.	
Bergkork	963
Bergkrystall	964
Bergleder, Bergfleisch	—
Bergmannit, Spreustein	—
Bergmehl	—
Bergmilch, Bergguhr, Montmilch, Mehlkreide	—
Bergmoos	—
Bergnaphta, Bergöl } syn. für Steinöl.	
Bergpapier	
Bergpech s. Asphalt.	
Bergsalz, syn. für Steinsalz (s. d. Art.).	
Bergseife, Bockseife	—
Bergtalg	965
Bergtalg oder Braunkohlencamphor	—
Bergtheer	—
Bergunschlitt	—
Bergwachs, syn. Ozokerit (s. Harze, fossile, 1ste Aufl. Bd. III. S. 827).	
Bergwolle	—
Bergziger	966
Bergzinn	—
Bergzinnober	—
Berlinerblau, Preussisches oder Pariser Blau	—
Unreines Berlinerblau, Mineralblau	969
Berlinerblau, basisches	971
Berlinerblau, lösliches	—
Berlinerblau, natürliches	—
Berlinerblausäure s. Cyanwasserstoff.	
Berlinerbraun	—
Berlinergrün	—
Berlinerroth	972
Berlinerweiss	—
Bernerde	—
Bernstein, Agtstein, gelbe Ambra, Succinit, Börnstein, gelbes Erdharz, Succinum, Ambra flava, Electrum, *Succin*, *Amber*	—
Bernsteinbitumen	976
Bernsteincampher, Krystallisirtes Brandharz, flüchtiges Bernsteinharz	—
Bernsteincolophonium, Colophonium succini	977
Bernsteineupion	978
Bernsteinfirniss s. Bernsteincolophonium.	
Bernsteinöl	—
Bernsteinsäure, Bernsteinsalz, flüchtiges, Succinylsäure, Succinsäure	981
Verwandlungen der Bernsteinsäure:	
Durch Wärme	986
Durch Salpetersäure	987
Durch Manganhyperoxyd u. Schwefelsäure	—
Durch Chlorgas	—
Durch Phosphorperchlorid	—
Durch wasserfreie Schwefelsäure	—

Seite

Durch Schwefelsäurehydrat 987
Durch Kalihydrat —
Bernsteinsäureamide, Succinamide 988
Succinimid:
Bisuccinamid, Succinyl- und Wasserstoffazotür —
Succinimid-Bleioxyd 989
Succinimid-Quecksilberoxyd —
Succinimid-Silberoxyd 990
Succinimid-Silberoxyd-Ammoniak —
Succinamid:
Succinylbiamid, Succinyl- und Wasserstoffdiazotür 991
Trisuccinamid:
Succinyldiazotür 992
Bernsteinsalz s. Bernsteinsäure.
Bernsteinsaure Salze —
Bernsteinsaures Aethyloxyd 993
Bernsteinsaures Ammoniumoxyd:
1) Neutrales 998
2) Saures —
Bernsteinsaurer Baryt, neutraler —
Bernsteinsaure Beryllerde —
Bernsteinsaures Bleioxyd, neutrales —
Basisch-bernsteinsaures Bleioxyd 999
Ueberbasisch-bernsteinsaures Bleioxyd 1000
Bernsteinsaures Ceriumoxydul —
Bernsteinsaures Chromoxyd —
Bernsteinsaures Chromoxydul
Bernsteinsaures Eisenoxyd —
Bernsteinsaures Eisenoxydul 1001
Bernsteinsaures Kadmiumoxyd —
Bernsteinsaures Kali, neutrales —
Bernsteinsaures Kali, saures —
Bernsteinsaurer Kalk, neutraler —
Bernsteinsaurer Kalk, saurer 1002
Bernsteinsaures Kobaltoxydul —
Bernsteinsaures Kupferoxyd —
Bernsteinsaures Lithion —
Bernsteinsaure Magnesia, neutrale —
Basisch-bernsteinsaure Magnesia 1003
Bernsteinsaures Magnesia-Kali —
Bernsteinsaures Manganoxydul —
Bernsteinsaures Methyloxyd —
Bernsteinsaure Molybdänsäure 1004
Bernsteinsaures Natron, neutrales —
Bernsteinsaures Natron, saures —
Bernsteinsaures Nickeloxydul —
Bernsteinsaures Quecksilberoxyd —
Bernsteinsaures Quecksilberoxydul —
Bernsteinsaures Silberoxyd 1005
Bernsteinsaurer Strontian —

Seite

Bernsteinsaure Thonerde [illegible]
Bernsteinsaure Thorerde —
Bernsteinsaures Uranoxyd —
Bernsteinsaures Uranoxyd-Kali —
Bernsteinsaures Uranoxyd-Natron —
Bernsteinsaures Wismuthoxyd —
Bernsteinsaure Yttererde [illegible]
Bernsteinsaures Zinkoxyd —
Bernsteinsaures Zinnoxyd —
Bernsteinsaures Zinnoxydul —
Bernsteinsaure Zirkonerde —
Bernstein, schwarzer —
Bernsteinschwefelsäure, Bernsteinunterschwefelsäure, Sulfobernsteinsäure —
Bernsteinschwefelsaure Salze, Bernsteinunterschwefelsaure oder sulfobernsteinsaure Salze [illegible]
Bernsteinschwefelsaures Ammoniumoxyd [illegible]
Bernsteinschwefelsaurer Baryt —
Bernsteinschwefelsaures Bleioxyd —
Bernsteinschwefelsaures Kali [illegible]
Neutrales Salz —
Anderthalbfach-saures Salz —
Bernsteinschwefelsaurer Kalk —
Bernsteinschwefelsaure Magnesia —
Bernsteinschwefelsaures Natron —
Bernsteinschwefelsaures Silberoxyd —
Bernsteinspiritus [illegible]
Berthierin
Berthierit, Haidingerit —
Bertholletia excelsa [illegible]
Berthollimeter —
Bertramwurzel —
Beryll (Smaragd, Aquamarin, dirhomboëdrischer Smaragd, Emeraude, Emerald) [illegible]
Beryllerde s. Berylliumoxyd.
Beryllerdehydrat s. Berylliumoxydhydrat.
Beryllium —
Beryllium, Glycium. Bestimmung u. Trennung desselben [illegible]
Berylliumbromid, Bromberyllium, Bromglycium [illegible]
Berylliumchlorid, Chlorberyllium, Chlorglycium —
Berylliumeisen, Glyciumeisen —
Berylliumfluorid, Fluorberyllium, Fluorglycium —
Kalium-Berylliumfluorid, Kalium-Glyciumfluorid, Fluorberylliumkalium [illegible]
Berylliumjodid, Jodberyllium, Jodglycium —
Berylliumoxyd, Beryllerde, Glycin- oder Süsserde, Glyciumoxyd, Glucine —

Digitized by Google

Seite

ryIliumoxydhydrat, Beryllerdehydrat 1019
ryIliumoxydsalze s. Berylliumsalze.
ryIliumphosphoret, Glyciumphosphoret 1020
ryIliumsalze, Glyciumsalze, Süsserdesalze . . . . —
ryIliumseleniuret, Glyciumseleniuret 1022
ryIliumsulfuret, Glyciumsulfuret . —
ryllium-Tellur, Glycium-Tellur . . —
rzelianit, syn. Selenkupfer.
rzeliit, Berzelit, Kühnit, Talkpharmakolith . . . . —
rzelin 1023
rzelit . . . . —
schicken, Beschickung, Möllerung, Zuschlag . . . . —
eschlag 1024
eschlag, Auswitterung, Ausblühung, Efflorescenz 1025
estandtheile . . . . —
estuscheff's Nerventinctur . . . —
eta-Harz { s. unter Harz, Or-
eta-Orsellsäure etc. } sellsäure u. s. w.
eta vulgaris L. u. B. cicla . . . 1026
etulin, Birkencamphor 1028
etuloretinsäure . . . . —
eudantin, syn. Nephelin.
eudantit 1029
ezetta, Schminkläppchen . . . . —
ezoar 1030
ezoardicum animale 1032
ezoardicum minerale . . . . . . —
ezoarsäure, syn. mit Ellagsäure und zuweilen auch mit Lithofellinsäure (s. d. Art.).
ezoarstoff s. Bezoar.
iamide s. Diamide unter Amide (Bd. I, S. 689).
ibenzoilimid . . . . —
ibergeil . . . . —
ibergeilcamphor } s. Bibergeil.
ibergeilcamphorsäure } s. Bibergeil.
ibergeilharz } s. Bibergeil.
ibergeilöl } s. Bibergeil.
iberharn 1035
icarbamid . . . . —
ichurinstearyl das Radical der
ichurimstearylsäure, syn. mit Pichurimtalgsäure.
icolorin, syn. Aesculin.
ieberit, syn. mit Kobaltvitriol (s. d. Art. 1ste Aufl. Bd. IV, S. 421).
ielurilsäure 1036
ienenharz, Stopfwachs . . . . . —
ienenwachs s. Wachs
ier . . . . —
Brauen des Bieres 1039
Darstellung der Würze, Meischprocess 1041
Kochen der Würze 1056
Kühlen und Gährung der Würze 1058
Untergährung 1061

Seite

Obergährung 1066
Bier, Untersuchung desselben . . . 1071
Destillations-Verfahren . . 1074
Specifisches Verfahren . . . 1076
Saccharometrische Probe . . 1078
Hallymetrische Probe . . . 1088
Optisch-aräometrische Probe 1094
Bieressig 1096
Bierstein, Getreidestein, Zeilithoïd . . —
Bierwürze s. Bier (S. 1041).
Biformen 1098
Biimide . . . . —
Bildstein, syn. Agalmatolith (Bd. I, S. 375).
Bilicholinsäure s. bei Bilin unter Galle und bei Cholinsäure.
Bilifellinsäure, syn. mit Gallensäure (s. d. Art. oder Choleïnsäure von Demarçay).
Bilifulvin . . . . —
Bilifulvinsäure s. Bilifulvin unter Galle und Gallenfarbstoff.
Bilin . . . . —
Biliphaeïn . . . . —
Biliverdin . . . . —
Bilsensäure . . . . —
Bilsensamenöl . . . . —
Bimsstein . . . . —
Binarkies, syn. mit Strahlkies.
Binartheorie 1099
Binellisches Wasser s. Aqua Binelli (Bd. II, S. 158).
Binnit . . . . —
Binopiammon oder Biopiammon s. Opiammon (1ste Aufl. Bd. V, S. 702).
Biogen 1100
Biotin, Biotina, syn. mit Anorthit (s. unter Oligoklas).
Biotit, Magnesiaglimmer, einaxiger Glimmer, Hexagonglimmer, rhomboëdischer Talkglimmer, Meroxen, hexagonal Mica, Magnesia Mica . —
Birkenblätter 1101
Birkencamphor s. Betulin.
Birkenharz s. Betuloretinsäure.
Birkenholz . . . . —
Birkenöl, ätherisches 1102
Birkenöl, brenzliches, s. Birkentheer.
Birkenrinde . . . . —
Birkensaft, Birkenwasser 1103
Birkenschwamm . . . . —
Birkentheer, Dagged, schwarzer Degen, schwarzer Doggert oder Deggelt, Birkentheeröl 1104
Birkenwasser s. Birkensaft.
Birkenwein s. Birkensaft.
Birnen 1105
Birnenessenz, Birnenöl . . . . . —
Birnenöl s. Birnenessenz.
Bisam, syn. Moschus.
Bisam, künstlicher, s. unter Bernsteinöl S. 980.

Digitized by Google

Seite
Bismäthyle s. unter Wismuth organ. Radicale.
Bismuth, syn. Wismuth.
Bismuthaurit s. Wismuth-Gold.
Bismuthin, syn. Wismuthglanz.
Bismuthit s. Wismuthspath.
Bismutit s. Wismuthspath.
Bissa-Bol 1106
Bissen, Boli . . . . —
Bister . . . . —
Bisuccinamid s. Succinimid unter Bernsteinsäureamide.
Bittererde s. Magnesia.
Bitterfenchelöl . . . . —
Bitterkalk, Bitterkalkspath, Bitterkalkstein, Bitterspath u. s. w. . . —
Bitterkeit 1107
Bitterklee, Fieberklee 1108
Bittermandelöl, ätherisches oder flüchtiges, ungereinigtes oder rohes . —
Verwandlungen des Bittermandelöls 1112
1. Durch Wärme . . . —
2. Durch Sauerstoff . . . —
3. Durch Salpetersäure . —
4. Durch Schwefelsäure . —
5. Durch Chlorgas . . . —
Benzoësaurer Benzoylwasserstoff . . . . . —
Stilbesilsäure, Stilbesüberoxyd oder Stilbesige Säure . . . . —
6. Durch Chlorwasserstoff . —
7. Durch Chlorschwefel . 1113
8. Durch Ammoniak . . —
9. Durch Schwefelammonium 1115
10. Durch Kohlensulfid und Ammoniak 1116
11. Durch Kalihydrat . . —
12. Durch Cyankalium . . —
13. Durch Quecksilbercyanid 1117
14. Durch Baryt- oder Kalkwasser . . . . . . —
Abkömmlinge des Bittermandelöls —

Seite
1) Mandelsäure:
Benzoylwasserstoff - Ameisensäure, ameisensaurer Benzoylwasserstoff 1117
Mandelsaure Salze 1119
Mandelsaures Ammoniumoxyd 1119
Mandelsaurer Baryt . . . . —
Mandelsaures Bleioxyd . . —
Mandelsaures Kali . . . . —
Mandelsaures Kupferoxyd . . —
Mandelsaures Quecksilberoxyd —
Mandelsaures Silberoxyd . . —
2) Benzhydramid 1120
3) Azobenzoyl:
Azobenzoïle, Azostilbese-Unterazotür 1121
4) Benzoylazotid:
Benzazotid, Benzoilazotid, Nitrobenzoyl . . . . —
5) Benzoylhydrat:
Stilbenhyperoxyd, stilbinige oder stilbilige Säure . . 1123
Bittermandelöl, fettes 1125
Bittermandelöl, künstliches . . . . —
Bittermandelöl - Ameisensäure, syn. mit Mandelsäure, s. unter Bittermandelöl, S. 1117.
Bittermandelölcamphor, syn. mit Benzoin.
Bittermandelöl-Cyanwasserstoff s. unter Bittermandelöl, ätherisches, S. 1112.
Bittermandelöl-Schwefelsäure s. Benzoylwasserstoff, Verwandlungen S. 919.
Bittermandelwasser . . . . —
Bittersäure, syn. mit Trinitrophenylsäure, s. Phenylsäure 1ste Aufl. Bd. VI, S. 205.
Bittersalz, syn. mit krystallisirter schwefelsaurer Magnesia s. unter Schwefelsaure Salze.
Bittersalzwasser und Bitterwasser . 1127
Bitterspath s. Bitterkalk u. Magnesit.
Bitterstein s. Saussurit.
Bitterstoff, Bitter, Bitterer Extractivstoff, extractiver Bitterstoff . . . 1128
Bitterstoffe, künstliche; Bitter, künstliche . . . . —

Berichtigungen.

Seite 149 bei Aphrit zu bemerken: gehört zum Arragonit.
» 155 Zeile 24 von oben lies Tesselit statt Fesselit.
» 243 » 24 » oben lies Fe, As_3 statt $Fe_4 As_3$.
» 248 » 13 » unten lies S. 84 statt S. 284.
» 368 » 22 » oben lies Boutron-Charlard statt Boutron, Charlard.
» 451 » 3 » unten lies 20,07 statt 20°,7.
» 776 » 20 » oben lies Zinnoxyde statt Zinnoxyd.
» 966 » 21 » oben lies Eisencyanid statt Eincyanid.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google